F 1162

R Vasl.

RETRĂLVA

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 14, Nr. 1, 1969

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

c2
42

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor șef: prof. dr. doc. I. HUBER-PANU, m. c. al Academiei R. S. România; *Redactor șef adjunct:* dr. ing. TR. SĂLĂGEAN; *Membri*: conf. L. BOLEANȚU — Timișoara, prof. dr. A. DOMȘA — Cluj, ing. A. IEREMIA — REȘIȚA, prof. dr. ST. MANTEA — București, ing. C. PANDELESCU — București, ing. D. PAVELESCU — București, prof. VL. POPOVICI — Timișoara, dr. ing. M. RAȚIU — Timișoara, prof. dr. ing. I. TRIPȘA — București; *Secretar științific de redacție:* ing. V. SAFTA.

In țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții.

Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la CARTIMEX, București, Căsuța poștală 134—135, sau la reprezentanții săi din străinătate.

La revue „Studii și cercetări de metalurgie" paraît 2 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de $ 4; F.F. 20; D.M. 16. Toute commande à l'étranger sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135 Bucarest — Roumanie, ou à ses représentantes à l'étranger.

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: B-dul Mihai Viteazul 24 Timișoara.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

apare de două ori pe an

F 1162

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 14, Nr. 1, 1969

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

ACADEMIA REBULICII SOCIALISTE ROMÂNIA

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul 14 1969 Nr. 1.

SUMAR

PREPARAREA MINEREURILOR

I. HUBER PANU, Asupra unor probleme ale cineticii flotaţiei 5

METALUGIE EXTRACTIVĂ

I. TRIPŞA, LUCIA DUMITRU, Folosirea cenuşilor de pirită în siderurgie 15
MÎNDRU GALINA, Prepararea zirconiului prin electroliza sărurilor topite 27

METALURGIE FIZICĂ

A. DOMŞA, E. BICSAK, MIHAELA FILIPESCU, Asupra unor fenomene de structură observate la încălzirea şi răcirea oţelului OLC 45 în intervalul de 800—1 200 °C 39
A. ALOMAN, Legătura chimică în calcogenuri de lantanide 47
N. POPESCU, Stabilirea condiţiilor tehnologice la revenirea oţelurilor aliate de îmbunătăţire 65

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

H. WAWRA, Coeficientul Poisson şi gradul de anisotropie al materilalelor metalice .. 75
I. HAJDU, Influenţa temperaturii şi vitezei de încărcare asupra limitei de curgere a unui oţel moale 81
A. BERNATH, ST. MORARIU, Contribuţii la studiul influenţei temperaturii de revenire asupra rezistenţei la oboseală şi a altor caracteristici mecanice ale oţelurilor de îmbunătăţire. Partea a II-a 97

PROBLEME METALURGICE ALE SUDĂRII

D. BOTH, S. MOGA, Cercetarea deformaţiilor plastice care au loc în procesul de sudare prin puncte la rece 109

NOTE

DIDONA NICULESCU, Z. DZIUBA, Monocristalizarea aliajelor A_xB_{1-x}, cu ajutorul topirii zonare verticale 121

SINTEZE

N. N. MALININ, Calculul la fluaj în construcţia de maşini. Partea a II-a 127

DARE DE SEAMĂ

C. PANDELESCU, Al 8-lea Congres internaţional de prepararea minereurilor 163

RECENZII 179

ASUPRA UNOR PROBLEME ALE CINETICII FLOTAȚIEI *

I. HUBER-PANU, Membru corespondent al Academiei R.S.R.

Pe bază de considerațiuni teoretice se face o comparație între principalele ecuații ale cineticii flotației și se pun în evidență motivele pentru care una din aceste ecuații este bine verificată de datele experimentale.

Se subliniază utilizările coeficienților care intervin în ecuațiile cineticii flotației la stabilirea influenței diferiților factori asupra flotației și la aprecierea flotabilității mineralelor.

Se examinează comparativ rezultatele cercetărilor recente care urmăresc stabilirea unui model matematic al procesului de flotație în mașini multicelulare și elaborarea unor metode de determinare a parametrilor care intervin în acest proces. Se iau în considerare în deosebi : a) ecuațiile stabilite de autor în această privință ; b) cercetările care admit frecvența Gama ca funcție de frecvență pentru coeficientul vitezei de flotație ; c) cercetările care se bazează pe determinarea grafică, cu ajutorul datelor experimentale, a curbei de frecvență a coeficientului vitezei de flotație.

Numeroase probleme ale flotației au necesitat studii cinetice. Mai toate fenomenele care intervin în procesul flotației (adeziunea particulelor minerale la bulele de aer, acțiunea reactivilor, etc.) au fost studiate din punct de vedere cinetic și s-au lămurit astfel multe aspecte ale teoriei flotației. Dar prin cinetica flotației nu se înțeleg studiile cinetice privind diferitele fenomene din flotație, ci cinetica procesului considerat în totalitatea sa. În cele ce urmează ne vom ocupa numai de această problemă. Cercetările în această direcție sînt mai recente decît cele ce privesc aspectele mecanice, chimice, termodinamice ale teoriei flotației. În timpul din urmă însă cinetica flotației a trecut pe primul plan al atenției cercetătorilor ceea ce se explică prin importanța ei deosebită teoretică și practică.

---

* Traducerea articolului este publicată în „Revue roum. des sciences techniques — Série de métallurgie", nr. 1/1969.

I. CONSIDERAŢIUNI PRIVIND ECUAŢIILE CINETICII FLOTAŢIEI

Problema de bază a cineticii flotaţiei este formularea matematică, cît mai corectă, a desfăşurării procesului flotaţiei în timp. Datorită marii complexităţi a acestui proces, a foarte numeroşilor factori care îl influenţează, această problemă este deosebit de dificilă.

Un prim pas în rezolvarea ei a fost stabilirea noţiunii de bază a cineticii, adică viteza procesului. Dintre definiţiile date acestei noţiuni a fost adoptată [1], [2] ca cea mai raţională aceea dată de autorul acestei lucrări, prin care viteza w de flotaţie se exprimă prin derivata extracţiei m de substanţă utilă în raport cu timpul.

Prin aplicarea legii acţiunii maselor Zuniga [3] şi Beloglazov [4] au dedus următoarea ecuaţie a cineticii flotaţiei

$$w = \frac{dm}{dt} = K_B(1-m) \tag{1}$$

unde K_B este constanta vitezei de flotaţie.

S-a arătat pe cale teoretică [5] că pentru a ţine seama că în materialul ce se flotează există particule de substanţă utilă neflotabilă (grăunţi nedesasociaţi, puternic alteraţi, etc.) este necesar ca ecuaţia precedentă să fie înlocuită cu

$$w_h = \frac{dm_h}{dt} = K_h(\psi - m_h) \tag{2}$$

unde K_h este o constantă a cărei expresie va fi dată ulterior, iar ψ este raportul dintre numărul de grăunţi de substanţă utilă flotabili şi numărul total de grăunţi de substanţă utilă existenţi în materialul de alimentare. Prin integrarea ecuaţiei precedente se obţine :

$$m_h = \psi(1-e^{-K_h t}). \tag{3}$$

Totodată s-a arătat [5] că ecuaţiile (1) (2) şi (3) nu sînt valabile decît pentru material monodispers sau pentru o clasă granulometrică h a materialului ce se flotează şi că pentru material obişnuit, polidispers, expresiile riguroase ale vitezei de flotaţie w şi ale extracţiei m de substanţă utilă sînt :

$$w = \frac{1}{100\,\alpha}\sum_{h=1}^{q}\alpha_h p_h w_h$$

$$m = \frac{1}{100\,\alpha}\sum_{h=1}^{q}\alpha_h p_h m_h \tag{4}$$

în care α este conţinutul de substanţă utilă al materialului (în procente) ; α_h este conţinutul de substanţă utilă al clasei granulometrice h a materialului (în

procente) ; p_h este raportul dintre greutatea clasei granulometrice h și greutatea întregului material (în %) ; q — numărul de clase granulometrice din care e constituit materialul iar w_h și m_h sînt viteza de flotație și extracția de substanță utilă corespunzătoare clasei granulometrice h a materialului.

Cu toate că ecuația (2) corespunde teoretic și experimental mai bine realității decît ecuația (1) ea nu s-a dovedit întotdeauna în concordanță cu datele experimentale nici cînd materialul supus flotației era practic monodispers (o clasă granulometrică) și cu atît mai puțin în cazurile cînd materialul avea polidispersitatea obișnuită în flotație. De aceea s-au căutat și alte soluții pentru aceeași problemă. Astfel, Arbiter [6] și Mitrofanov [7] consideră că cinetica flotației este mai bine exprimată de relația

$$m = \psi \frac{K_2 t}{1 + K_2 t} \tag{5}$$

care se poate pune și sub forma

$$w = \frac{dm}{dt} = K_2(\psi - m)^2 \tag{6}$$

unde K_2 este coeficientul vitezei de flotație. Bogdanov și colaboratorii săi [8] au recomandat ecuația

$$w = K_n(1 - m)^n \tag{7}$$

care se poate îmbunătăți punînd-o sub forma

$$w = K_n(\psi - m)^n \tag{7'}$$

unde K_n este coeficientul vitezei de flotație iar n o constantă care poate avea valori cuprinse între 1—6.

Ecuațiile (5) și (7') se pot deduce aplicînd legea acțiunii maselor, făcînd însă ipoteza că viteza procesului variază în timp cu patratul concentrației particulelor de substanță utilă a tulburelii în cazul ecuației (5), respectiv cu puterea n a acestei concentrații, în cazul ecuației (7'). Presupunînd condițiile obișnuite de producere a procesului aceste ipoteze implică a se admite că mineralizarea unei bule reclamă ciocnirea ei simultan cu două particule de substanță utilă, în primul caz, respectiv cu n particule în al doilea caz. Aceste ipoteze nu pot fi mulțumitor justificate căci nu există motive ca ciocnirile bulelor cu cîte o singură particulă să fie excluse ca ineficace. Această excludere este cu atît mai puțin justificată cu cît — în același interval de timp — numărul acestor din urmă feluri de ciocniri este cu mult mai mare decît numărul de ciocniri simultane ale bulei cu două particule și mai ales cu n particule ($n = 2 \ldots 6$). Din aceste motive — spre deosebire de ecuațiile (1), (2), (3) și (4) care au o fundamentare teoretică — ecuațiile (5) și (7') au fost considerate de unii cercetători ca ecuații empirice. Într-o lucrare recentă [9] am dat însă ecuației (5) o fundamentare teoretică.

Intrucît nici ecuaţiile (5) şi (7′) n-au fost verificate decît în unele cazuri de datele experimentale, unii cercetători au propus diferite ecuaţii empirice [10], [11], [12]. Toate aceste ecuaţii empirice au o valabilitate limitată şi nu prezintă interes ştiinţific.

Soluţia pentru găsirea unei mai corecte ecuaţii a cineticii s-a bazat pe următoarele consideraţiuni teoretice. Toate ecuaţiile teoretice anterioare (1), (2), (3), au fost deduse presupunînd că proprietăţile superficiale ale particulelor de substanţă utilă, de care depinde eficacitatea φ a ciocnirilor dintre ele şi bulele de aer sînt identice pentru toate particulele şi că φ este deci o constantă. În lucrări anterioare [13], [14] am arătat că eficacitatea φ a ciocnirilor este produsul probabilităţilor de realizare favorabilă a trei fenomene care se succed după producerea ciocnirii între particula minerală şi bula de aer pînă ce colectarea concentratului a avut loc şi care sînt : adeziunea particulei la bulă, menţinerea adeziunii particulei în tulbureală pînă ce complexul bulă-particulă a ajuns la baza coloanei de spumă şi menţinerea adeziunii în coloana de spumă. Probabilităţile de realizare a acestor trei fenomene depind în mare măsură de energia de adeziune a particulei la bula care la rîndul ei depinde de proprietăţile superficiale ale particulelor de substanţă utilă. Aceste proprietăţi superficiale nu pot fi, în majoritatea cazurilor, considerate identice datorită neomogenităţii suprafeţei particulelor. Neomogenitatea suprafeţei particulelor influenţează mult gradul de udare şi procesul de fixare al reactivilor şi ca urmare energia de adeziune, timpul de inducţie şi ceilalţi factori de care depinde φ. Aceste considerente m-au condus la introducerea unei funcţii de frecvenţă $f(\varphi)$ pentru mărimea φ, mărime ce poate varia continuu pentru cele z_0 particule de substanţă utilă existente la începutul flotaţiei între 0 şi o valoarea maximă oarecare φ_z. Pe aceste baze, aplicînd legea acţiunii maselor am obţinut [13] ecuaţia generală

$$m = \frac{\psi}{z_0} \int_0^{\varphi_z} (1 - e^{-K_z t}) f(\varphi)\, d\varphi \tag{8}$$

pentru extracţia m de substanţă utilă corespunzătoare unei clasei granulometrice a materialului. În această ecuaţie constanta K_z se exprimă prin :

$$K_z = kN\varphi_z \tag{9}$$

unde k este o constantă depinzînd de probabilitatea producerii ciocnirii între o particulă şi o bulă de aer şi N numărul bulelor de aer din unitatea de volum de tulbureală.

Constanta K_z diferă de constanta K_h care figurează în ecuaţiile (2) şi (3) şi care este dată de relaţia :

$$K_h = kN\varphi_h \tag{10}$$

unde φ_h are aceeaşi valoare pentru toţi grăunţii de substanţă utilă.

Din ecuaţia generală (8), admiţînd o frecvenţă constantă a lui φ, am dedus [13] ecuaţia :

$$m = \psi \left[1 - \frac{1}{K_z t} (1 - e^{-K_z t}) \right]. \tag{11}$$

La toate verificările făcute [14], [9] s-a constatat că această ecuație este în concordanță cu datele experimentale. De aceea ea este adoptată de tratatele recente de preparare ca ecuația cineticii flotației [15].

Trebuie observat că această ecuație este valabilă pentru flotația obișnuită la care numărul bulelor de aer este mare și suprafața bulelor este în mare parte neacoperită cu particule minerale, cu alte cuvinte cînd se realizează o aerație suficientă a tulburelii care evită existența unui deficit de suprafață de bule. În cazurile cînd aerația este insuficientă și o mare parte din suprafața bulelor e acoperită și nu e disponibilă pentru fixarea altor particule are loc o „flotație stînjenită". În aceste cazuri viteza de flotație depinde în primul rînd de concentrația de bule de aer și — așa cum a arătat Tomlinson și Fleming [16] în contradicție cu Plaksin, Klassen și Bergher [17] — poate fi considerată de ordinul zero în raport cu concentrația de particule de substanță utilă din tulbureală. Condițiile de flotație stînjenită pot avea loc, uneori, la începutul flotației, cînd numărul de particule minerale flotabile e foarte mare și numărul bulelor de aer poate să nu fie suficient. Cum însă, pe măsură ce se desfășoară flotația, concentrația tulburelii în particule flotabile scade, se ajunge ca numărul bulelor de aer să devină cu totul suficient și astfel flotațiile stînjenite trec — în general destul de repede — în flotații obișnuite, cărora li se aplică ecuațiile de mai sus. Necesitatea determinării și realizării unor condiții optime de aerație care să evite ivirea — chiar temporară sau locală — a condițiilor unei flotații stînjenite trebuie subliniată.

O altă observație care trebuie făcută este aceea că ecuația (11), ca de altfel toate ecuațiile prezentate mai sus, nu este valabilă în cazul metodei de flotație cu aer degajat din soluție. Ecuațiile cineticii acestui fel de flotație diferă în mod esențial de cele corespunzătoare flotației obișnuite ; ele au fost deduse în lucrări anterioare [18], [19].

II. ASUPRA UNOR UTILIZĂRI ALE CINETICII FLOTAȚIEI

O primă utilizare importantă a ecuațiilor cineticii flotației o constituie studiile urmărind fie adîncirea cunoașterii cantitative a procesului flotației, fie stabilirea influenței diferiților factori asupra rezultatelor flotației. Aceste studii prezintă nu numai un interes teoretic, ci și practic prin posibilitatea determinării condițiilor care conduc la obținerea de rezultate optime.

Folosind expresia (2) dată mai sus pentru extracția m de substanță utilă s-au stabilit [20] ecuațiile tuturor celorlalți indici tehnici ai preparării, extracția de concentrat, extracția de steril în concentrat, conținuturile de substanță utilă în concentrat și în sterile, și randamentul concentrării în funcție de timpul de flotație și totodată ansamblul curbelor reprezentînd variația în timp a acestor indici (curbele cinetice ale flotației). Aceste ecuații și curbe oglindesc desfășurarea procesului flotației și pot servi la rezolvarea unor probleme de flotație. Printre altele ele nu au pus în evidență [20] influența granulometriei materialului asupra flotației. S-a stabilit [20] de asemenea, pe cale teoretică, că randamentul maxim al flotației se obține atunci cînd viteza de flotație a mineralului

util este egală cu viteza de flotaţie medie a tuturor celorlalte minerale ce se găsesc în minereu.

Utilizări foarte importante le are coeficientul vitezei de flotaţie K_z, respectiv K_h, datorită faptului că — după cum rezultă din relaţiile (9) respectiv (10) — el reprezintă probabilitatea trecerii în concentrat a unei particule de substanţă utilă în unitatea de timp. De aceea K_z, respectiv K_h, este folosit frecvent drept criteriu principal de apreciere fie a flotabilităţii mineralelor, fie a influenţei diferiţilor factori asupra flotabilităţii unui mineral.

Se poate recomanda în acelaşi scop şi viteza iniţială de flotaţie, care în cazul valabilităţii ecuaţiei (2) este $w_0 = \psi K_h$, iar în cazul valabilităţii ecuaţiei (11) este $w_0 = \frac{1}{2} \psi K_z$. După cum se vede, în ambele cazuri, viteza iniţială de flotaţie este proporţională cu coeficientul vitezei de flotaţie respectiv. De aceea acesta din urmă se mai poate numi viteza specifică de flotaţie.

Adesea se foloseşte drept criteriu de comparaţie flotabilitatea relativă care este raportul $\chi = \frac{K_{kA}}{K_{kB}}$ al flotabilităţilor celor două minerale care trebuie separate. Folosirea criteriului de apreciere χ echivalează cu folosirea indicelui de selectivitate instantaneu S_i al lui Gaudin, căci se poate demonstra relaţia $S_i = \sqrt{\chi}$.

Dependenţa coeficientului de flotaţie K_z, respectiv K_h, de factorii care influenţează flotaţia, rezultă din expresia acestui coeficient

$$K_h = \frac{\pi K_h}{4V} N \varphi_h (x + D)^2 \sqrt{u_x^2 + u_D^2} \qquad (12)$$

stabilită într-o lucrare anterioară [5]. În această relaţie D este diametrul mediu al bulelor de aer, x diametrul mediu al clasei granulometrice considerate, u_x şi u_D sînt vitezele medii, în raport cu lichidul, ale particulelor, respectiv ale bulelor, V volumul tulburelii şi k_h o constantă depinzînd de condiţiile hidrodinamice din celulă. Relaţia precedentă completează posibilităţile pe care le oferă ecuaţiile menţionate mai înainte de a studia influenţa numeroşilor factori ce intervin în flotaţie. Ecuaţia precedentă a fost folosită de autorul ei pentru stabilirea influenţei parametrilor caracteristici aeraţiei asupra rezultatelor flotaţiei [21] precum şi în cadrul cercetărilor privind îmbunătăţirea flotaţiei minereurilor foarte fine printr-o aeraţie optimă [22].

Coeficientul K_h al vitezei de flotaţie a fost utilizat în multe cercetări [16], [23], [24] care au stabilit variaţia flotabilităţii diferitelor minerale cu dimensiunea particulelor, eficacitatea reactivilor, consumul de reactivi, etc.

III. PROBLEME PRIVIND FLOTAŢIA CONTINUĂ

Printre problemele actuale importante ale flotaţiei sînt acelea care privesc proiectarea şi dimensionarea circuitelor de flotaţie, îmbunătăţirea metodelor de control şi reglare a procesului, automatizarea lui, optimizarea în vederea îmbunătăţirii indicilor tehnici.

La soluționarea acestor probleme în prezent nu se folosesc date cinetice decît în foarte mică măsură. Cauzele principale sînt :

1. Datele cinetice care se cunosc sînt adesea insuficiente și se referă de obicei la procese de flotație discontinui, în timp ce flotațiile industriale lucrează în flux continuu [2]. Lipsește un model matematic al procesului de flotație continuă completat cu metodele de determinare experimentală și de folosire a parametrilor care intervin.

Formularea matematică a desfășurării procesului de flotație în mașini multicelulare este evident mai dificilă decît pentru flotația discontinuă și practic imposibilă fără a se face unele simplificări și aproximări.

O primă ecuație a fost dată de Mitrofanov [25] :

$$m = nK\psi(\psi - m) \tag{13}$$

în care n este numărul de celule identice în serie. Acestă ecuație a fost obținută din ecuația (6) în care timpul în minute a fost înlocuit cu n. Potrivit acestei ecuații, extracția de substanță utilă obținută în flotațiile industriale ar putea fi reprezentată printr-o dreaptă într-un sistem de coordonare m, $\frac{m}{n}$

Arbiter [24], Bogdanov [26], Jowett [27] și alții au folosit ecuația :

$$m = 1 - (1 + K_h\tau)^{-n} \tag{14}$$

în care τ este durata medie de trecere a tulburelii printr-o celulă și K_h constanta vitezei de flotație. Valabilitatea ecuației precedente e mult limitată de îndeplinirea următoarelor condiții :

— substanța utilă în întregime sub formă de particule flotabile și avînd flotabilitate identică ;

— în fiecare celulă conținutul mediu de substanță utilă egal cu acela al tulburelii evacuate din celula respectivă ;

— debitul de tulbureală același în toate celulele.

Autorul acestei lucrări a stabilit [28] ecuația generală :

$$m = \frac{\psi}{z_o}\int_o^{\varphi_z}\left(1 - \prod_{i=1}^{n}\frac{1-\alpha_i}{1+\beta_i}\right)f(\varphi)\,d\varphi \tag{15}$$

valabilă oricare ar fi funcția de frecvență $f(\varphi)$ a flotabilității diferitelor particule de substanță utilă și oricare ar fi variațiile de la celulă la celulă a parametrilor α_i și β_i care caracterizează procesul în fiecare celulă.

În cazul cînd se face pentru funcția de frecvență $f(\varphi)$ aceeași ipoteză ca la stabilirea ecuației (11) a cineticii flotației, din ecuația generală (15) s-a dedus [29] :

$$m = \psi\sum_{i=1}^{n} B_i\left[1 - \frac{l_n\,(1 + b_i K_z)}{b_i K_z}\right]. \tag{16}$$

În cazul cînd se poate considera că φ are aceeaşi valoare pentru toate particulele de substanţă utilă, adică se face aceeaşi ipoteză ca la stabilirea ecuaţiei (3) a cineticii flotaţiei, din ecuaţia generală (15) s-a dedus [29] :

$$m = \psi\left(1 - \prod_{i=1}^{n} \frac{1 - a_i K_h}{1 + b_i K_h}\right). \tag{17}$$

S-au stabilit totodată expresiile tuturor coeficienţilor care intervin în aceste ecuaţii, cu care ei pot fi calculaţi în funcţie de parametrii care caracterizează procesul şi care pot fi determinaţi pe baza datelor experimentale obţinute cu o singură celulă.

Ecuaţiile (15), (16) şi (17) ţinînd seama de parametrii caracteristici flotaţiei în diferite celule, valabilitatea lor nu e limitată de îndeplinirea condiţiilor reclamate de ecuaţia (14).

În unele lucrări recente [30], [31] s-au stabilit ecuaţii atît pentru flotaţia discontinuă cît şi pentru flotaţia continuă într-o singură celulă, luînd în considerare o funcţie de frecvenţă $W(K_h)$ pentru mărimea K_h definită de relaţia (10). S-a admis că $W(K_h)$ este o funcţie de frecvenţă Gama :

$$W(K_h) = \frac{\lambda^{p+1}}{\Gamma(p)} K_h^p e^{-\lambda K_h} \tag{18}$$

unde $\Gamma(p)$ este o integrală Euleriană de speţa doua iar parametrii $p > 0$ şi $\lambda > 0$.

Adoptarea funcţiei de frecvenţă Gama prezintă avantajul că această funcţie este flexibilă şi conduce la soluţii matematice relav simple. Inoue şi Imaizumi dau metodele pentru determinarea distribuţiei lui K_h pe baza datelor obţinute prin flotaţii discontinui. Sînt însă necesare cercetări pentru verificarea exactităţii metodei şi studii pentru extinderea ei la maşini multicelulare.

În legătură cu studiul cinetic al diferitelor circuite de flotaţie prezintă interes cercetările lui Imaizumi şi Inoue [32]. Ei au elaborat o metodă grafică pentru determinarea, pe bază de date experimentale, a curbei de frecvenţă $W(K_h)$ precum şi a curbei integrale respective (curba de distribuţie). Autorii trasează această din urmă curbă atît pentru mineralul util cît şi pentru mineralele nedorite în concentrat şi consideră că aceste curbe au aceeaşi semnificaţie ca şi curbele de concentrare. Folosind ecuaţia (14), pe bază de date experimentale, obţinute cu mai multe celule în serie, cercetătorii japonezi trasează curba caracteristică a separării prin flotaţie în flux continuu luînd în ordonată m, iar în abscisă $\log K_h \tau n$. Ei constată o analogie între această curbă şi curba de dispersie Tromp, ceea ce le permite să deducă din alura (panta) curbei concluzii asupra calităţii separării şi să definească un indice de selectivitate, analog cu cel al lui Eder. Cercetătorii japonezi au construit curbele caracteristice ale separării corespunzătoare mai multor tipuri de circuite de flotaţie (primară-curăţire, primară-îmbogăţire, primară-curăţire-îmbogăţire) cu şi fără recircuitarea produselor intermediare, constatînd — din alura curbelor caracteristice respective — că selectivitatea creşte pe măsură ce se măreşte numărul treptelor de îmbogăţire şi curăţire şi că circuitele închise realizează o selectivitate superioară

circuitelor deschise. Lipsa datelor industriale nu ne permite a trage concluzii asupra aplicării metodei lui Imaizumi și Inoue, dar exactitatea metodei este desigur afectată de folosirea ecuației (14) a cărei valabilitate este foarte restrînsă.

Rezultatele cercetărilor arătate mai sus reprezintă contribuții importante la rezolvarea multor probleme actuale ale flotației, printre care și a acelora care urmăresc găsirea mijloacelor exacte și rapide, bazate pe criterii științifice, pentru proiectarea, optimizarea funcționării, controlul și reglarea instalațiilor de flotație.

BIBLIOGRAFIE

1. K. F. Beloglazov (1952) : *Legile procesului de flotație* (traducere din limba rusă), I.D.T., p. 6 și 12.
2. V. I. Klassen, V. A. Makrousov (1959) : *Vvedenie v teoriju flotații*, Moskva.
3. H. G. Zuniga (1935) : *Bol. miniero Soc. nac mineria* (Chile), 47, 83—86.
4. K. F. Beloglazov (1939) : Kinetika flotaționnogo protessa. *Țvetn. metalli*, 9, 70—73.
5. I. Huber-Panu (1956) : Beiträge zur kinetik der Flotation. *Revue de Métallurgie*, 1, *1*.
6. N. Arbiter (1951) : *Mining Engineering*, sept., 791.
7. S. I. Mitrofanov (1953) : *Țvetnie metalli*, 5, 29.
8. O. S. Bogdanov, B. V. Kizervalter, V. I. Hainman (1954) : *Țvetnie metalli*, 4.
9. I. Huber-Panu (1968) : Über die Gültigkeit der Gleichungen der Flotationkinetik, *Revue Roumaine des sciences techniques, Série de Métallurgie*, 13, *1*.
10. I. A. Kakovsky (1956) : *Țvetnie metalli*, 12.
11. S. I. Krohin (1956) : *K voprosu scorosti flotații*.
12. A. A. Golikov (1957) : *Țvetnie metalli*, 2.
13. I. Huber-Panu (1964) : Über einige Gleichungen zur Flotationskinetik. *Revue Roumaine des Sci. Techn. Métallurgie*, 1.
14. I. Huber-Panu (1965) : Beitrag zur Theorie der Flotationskinetik. *Freiberger Forschungshefte*, A 335, V.E.B., Leipzig.
15. H. Schubert (1967) : *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*. Leipzig, 361—362.
16. H. S. Tomlinson, M. G. Fleming (1964) : Études cinétiques de flottation. *6me Congres International de la Préparation des Minerais*. Cannes.
17. I. N. Plaksin, V. I. Klassen, G. S. Bergher (1956) : On the Kinetic equations of the flotation prozess, *Cvetnye metalli*, 29, *4*.
18. I. Huber-Panu (1965) : Über die Kinetik der Flotation mit Luftentlösung aus der Trübe. *Rev. roum. sci. techn.-Métallurgie*, 1.
19. I. Huber-Panu (1966) : Beitrag zur Theorie der Flotation mit Gasblasenausscheidung aus der Trübe. *Freiberger Forschungshefte*, A 401, V.E.B., Leipzig.
20. I. Huber-Panu, B. Georgescu (1959) : Sur les équations cinétiques des indices techniques de la flotation. Academia R.P.R., *Revue Roumaine des sci. techn.-Métallurgie*, 2.
21. I. Huber-Panu, B. Georgescu (1961) : Untersuchungen Über den Einfluss der Belüftung auf die Flotationskinetik. *Revue Roumanie des sci. techn.-Métallurgie*, 2.
22. I. Huber-Panu, C. Pandelescu (1964) : Recherches concernant l'influence de l'aeration sur la flotation des minerais très finement broyés. *Revue Roumaine des sci. techn.-Métallurgie*, 1.
23. A. M. Gaudin (1957) : *Flotation*, Ed. Mc. Graw-Hill, New York, 374.
24. * * * (1962) : *Froth Flotation*, American Institute of Mining Metallurgical Engineers Inc. New York.
25. S. I. Mitrofanov (1958) : *Flotația selectivă*, Moscova.

26. O. S. Bogdanov, B. V. Kizevalter, V. I. Hainman (1961) : *Tvetnîe metallî*, 34, 7, 4—10.
27. A. Jowett, H. Ghosh (1964) : Flotation Kinetics ; Investigation Leading to Process Optimization, *VIIth International Mineral Processing Congress*, New York.
28. I. Huber-Panu (1967) : Mathematische Beziehungen für die Durchlaufflotation in Mehrzellenmaschinen : *Aufbereitungs-Technik*, *9*, 465—469.
29. I. Huber-Panu (1968) : Un model matematic al procesului flotaţiei în maşini multicelulare, *Revista Minelor*, *2*, 48—54.
30. B. K. Loveday (1966) : *Analysis of Froth Flotation Kinetiks*, Trans. Inst. Min. Met. Section C, 75, C. 219—C. 255.
31. T. Inoue, T. Imaizumi (1968) : Some aspecte of the Flotation Kinetiks, *VIIIth International Mineral Processing Congress*, Leningrad.
32. T. Imaizumi T. Inoue (1965) : Kinetik Consideration of Froth Flotation, *Sixth International Mineral Processing Congress*, Cannes, (1963), 581—593, Edited by A. Roberts Pergamon Press Ltd.

Lucrare primită la redacţie la 30 iunie 1968.

FOLOSIREA CENUŞILOR DE PIRITĂ ÎN SIDERURGIE

I. TRIPŞA
Institutul de cercetări metalurgice, Bucureşti
LUCIA DUMITRU
Institutul politehnic — Bucureşti

Ansamblul cercetărilor efectuate de ICEM a permis să se preconizeze un nou procedeu de valorificare a fierului din cenuşile de pirită fine, care permite să se îndepărteze în mare măsură elementele însoţitoare nedorite, ca arsen, plumb, sulf, cupru şi zinc.

Verificarea acestui procedeu în faza pilot, semiindustrial şi la scară industrială pe o cantitate de cca. 2 000 t cenuşi de pirită a dovedit deplina sa aplicabilitate.

Peletele arse ce se obţin prin acest procedeu au o granulaţie de 80% peste 5 mm, un conţinut de FeO=17%, o rezistenţă la strivire = 150—200 kgf, porozitate = 28% şi o reductibitate ridicată.

Folosirea acestor pelete în încărcătura unui furnal în proporţie de 21,5% nu a dus la deranjarea mersului furnalului, acesta prezentînd aceleaşi valori ale indicatorilor tehnico-economici ca şi în perioada de referinţă.

Datorită conţinutului lor ridicat în fier (cca 55%) cenuşile de pirită pot constitui o bază de materii prime pentru siderurgie.

Pirita conţine însă alături de fier şi sulf, sulfuri de cupru, plumb, zinc, arsen şi adesea cantităţi mici dar valoroase de aur, argint şi metale rare.

După cum se ştie, la arderea piritei sulful trece în bioxid de sulf şi fierul se oxidează la oxid. În timpul prăjirii mai poate avea loc şi volatilizarea, fiind influenţată de modul cum se execută prăjirea şi de tipul cuptorului.

Compoziţia chimică a cenuşilor de pirită rămîne însă complexă, ceea ce le face inutilizabile în furnale.

În urma studiilor efectuate pînă în prezent, pe plan mondial, pentru obţinerea unui bun minereu de fier din cenuşile de pirită, s-au elaborat procese tehnologice şi construcţii de instalaţii industriale pentru valorificarea cîte unui singur tip de cenuşi de pirită caracterizat printr-o anumită compoziţie chimică, fără a se putea prelucra în aceeaşi instalaţie şi după acelaşi procedeu o cenuşă cu o compoziţie chimică mai complexă [1], [2], [3].

Astfel în Italia, care este considerată alături de Spania şi Japonia ca principală producătoare de pirită, a fost construită la Follonica o instalaţie de pre-

lucrare completă a minereului brut de pirită. Capacitatea instalaţiei este de circa 2 000 t/zi pirită, în compoziţia căreia nu se semnalează metale neferoase şi nici arsen. Procesul Montecatini de la Follonica constă din prăjirea piritei sărace în fier în cuptoare cu strat fluidizat, în vederea obţinerii SO_2-lui pentru fabricarea acidului sulfuric şi apoi prelucrarea reziduului hematilic [4].

În acest scop, cenuşa de pirită caldă este trecută într-un cuptor cu strat fluidizat pentru prăjire magnetizantă. Calcinatul prăjit este separat magnetic şi apoi peletizat. Peletele, conţinînd 66—67% Fe, sînt arse înaintea utilizării lor în furnal.

Folosirea cenuşilor de pirită în siderurgie, în cazul cînd acestea conţin alături de fier metale neferoase (Cu, Pb, Zn), se poate face numai în cazul îndepărtării pînă sub anumite limite a acestor componenţi.

Dintre metalele neferoase care se găsesc în cenuşă, o valoare principală o are cuprul, asupra recuperării căruia s-au orientat majoritatea schemelor tehnologice de prelucrare a cenuşilor de pirită.

Astfel, încă din secolul trecut a luat fiinţă în Germania uzina de la Duisburg — DKH —ajunsă astăzi la o capacitate de 2 000 000 t cenuşi/an, fiind cea mai mare din lume. Printr-o prăjire clorurată la temperaturi joase, urmată de leşiere şi recuperare a metalelor neferoase din soluţii, cenuşile devin valorificabile în furnal. Prin acest procedeu este posibilă tratarea numai a cenuşilor de pirită grobe, obţinute în cuptoare de tip Hereshoff şi provenite din pirite lipsite de arsen [5].

Bazate pe gradul mare de volatilizare a clorurilor de cupru, plumb şi zinc, se cunosc procedee de îndepărtare a acestor metale prin prăjire clorurantă care se efectuează la temperatura de circa 1 000—1 200 °C. Metalele se recuperează din gazele evacuate în filtre electrice sau reţinute în soluţii.

În acest mod au fost prelucrate cenuşi de pirită într-o instalaţie semiindustrială (capacitate 100 t/zi), care a funcţionat în Finlanda la Imatra pînă în 1957 [6].

După peletizarea cenuşilor de pirită în amestec cu clorură de calciu şi uscarea peletelor, acestea se încarcă într-un cuptor vertical de tipul celor folosite în industria varului.

În prezent funcţionează la Frunkfurt pe Main o instalaţie de 100 t/zi unde se prelucrează cenuşi de pirită cu conţinut de metale neferoase.

Tehnologia constă din peletizarea cenuşii fine de pirită, arderea peletelor, introducerea lor într-un cuptor tip cuvă pentru clorurare [7], [8].

În partea superioară a cuptorului, peletele se încălzesc în contracurent cu gazul, la temperaturi care sînt suficiente pentru întărirea peletelor.

În continuare, peletele ajung în zona de clorurare iar în partea inferioară a cuptorului urmează răcirea lor. Se obţin pelete cu conţinuturi de metale neferoase admise în siderurgie. Arsenul se elimină în proporţie de pînă la 25%

Numeroase zăcăminte de pirită conţin însă şi arsen. Pentru ca să poată fi folosite în siderurgie, cenuşile de pirită care rezultă la prăjirea acestor concentrate trebuie să conţină maximum 0,02—0,05% As. Respectarea acestei limite este impusă de calitatea fontei.

În principiu este posibilă îndepărtarea arsenului atît din pirita nearsă, cît şi din cenuşile de pirită.

Prima posibilitate se transformă în realitate la arderea piritelor în cuptoare polietajate în care atmosfera este controlată [9].

Eliminarea arsenului s-ar putea face şi în cazul prăjirii piritei în cuptoare cu strat fluidizat, folosind cuptoare cu mai multe etaje, astfel încît în primul etaj să se păstreze un anumit raport aer-pirită, care să prevină oxidarea fierului la Fe_2O_3 [10].

De asemenea la procedeul Outokumpu, care foloseşte un cuptor de topire în suspensie, se poate elimina într-o măsură importantă arsenul [11].

În ceea ce priveşte eliminarea arsenului din cenuşile de pirită, aceasta se poate face numai parţial, prin prăjire magnetizantă în cuptor rotativ [12], sau în timpul tratamentului clorurant volatilizant al cenuşilor de pirită, cînd se volatilizează parţial şi arsenul (circa 25%) [8], [9].

În Republica Socialistă România cantităţile cele mai mari de pirită sînt livrate fabricilor de acid sulfuric şi celor de celuloză şi hîrtie, de centrale de prelucrare prin flotaţie cu obţinere de concentrate de pirită.

Toate aceste centre produc concentrate care au un conţinut suficient de mare în sulf, ceea ce le face proprii pentru utilizarea lor în fabricile de acid sulfuric, dar din cauza conţinutului lor ridicat de zinc, cupru, plumb şi arsen, precum şi a granulaţiei foarte fine, reziduurile devin improprii pentru siderurgie.

În ultimii ani au fost întreprinse numeroase cercetări în vederea valorificării cenuşilor de pirită în ţara noastră [13].

Pentru utilizarea cenuşilor de pirită în siderurgie, la I.C.E.M. s-au efectuat experimentări începînd din anul 1963, pe diferite căi şi anume :

— reducerea directă cu ajutorul hidrogenului a cenuşilor de pirită în strat fix sau fluidizat, cercetări pentru dezarsenierea cenuşilor de pirită cu ajutorul gazelor de ardere cu conţinut de vapori de apă, prin prăjire reducătoare cu adaos de cocs şi CaO, urmată de separare magnetică [14], [15] ;

— cercetări pentru aglomerarea pe bandă a cenuşilor de pirită la Combinatul siderurgic Hunedoara şi la Institutul de cercetări metalurgice, în cutie experimentală [16].

Aceste încercări executate pînă în anul 1965, au condus la concluzia că în cazul cenuşilor fine de flotaţie, cenuşi cu compoziţie complexă, aplicarea procedeelor enumerate mai sus nu poate da rezultate satisfăcătoare deoarece duce la înrăutăţirea calităţii aglomeratului de fier şi la scăderea productivităţii benzii de aglomerare. De asemenea îndepărtarea arsenului este relativ redusă, iar cheltuielile de prelucrare ridicate.

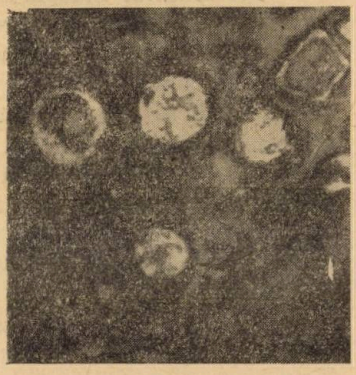


Fig. 1. Microstructura probei de cenuşe de pirită.

Ca urmare, în perioada 1965—1966 la I.C.E.M. s-a studiat şi experimentat în laborator, pilot şi semiindustrial, un nou procedeu pirometalurgic care asigură îndepărtarea însoţitorilor nedoriţi din cenuşa de pirită sub forma combinaţiilor lor volatile şi anume a Ac_2O_3, $AsCl_3$, Cl_2Cu, Cl_2Pb, Cl_2Zn etc. Pentru aceasta se realizează o prăjire complexă : reducătoare (pentru îndepărtarea arsenului), clorurantă (pentru îndepărtarea plumbului, parţial a cuprului şi zincului) şi oxidantă (pentru îndepărtarea sulfului). În acelaşi timp s-a preconizat să se conducă în aşa fel procesul încît să fie create zonele de reacţie necesare formării combinaţiilor volatile amintite, concomitent cu transformarea materialului în pelete de 5—30 mm, cu conţinut redus de FeO, corespunzătoare din punct de vedere al compoziţiei chimice şi granulaţiei pentru folosirea directă în încărcătura furnalului.

CONSIDERAŢII TERMODINAMICE ASUPRA PROCEDEULUI I.C.E.M.

Baza teoretică a procedeului I.C.E.M. a fost stabilită ca urmare a cercetării modului în care se găsesc elementele dăunătoare calităţii fontei şi oţelului în cenuşile de pirită. Din studiul mineralogic efectuat, rezultă că în urma prăjirii oxidante a concentratelor de pirită se obţine cenuşa de pirită în care compuşii metalelor neferoase se regăsesc aproape integral sub formă de sulfuri şi într-un procent redus de oxizi ; arsenul ca arseniat sau arsenit de fier iar sulful legat ca sulfură.

În *figura 1* se prezintă microstructura unei probe de cenuşi. Se observă în centrul probei corpuri rotunjite de hematită, cu urme de pirită rămasă încă netransformată şi de asemenea corpuri de sulfuri de cupru înconjurate de oxizi.

Mecanismul îndepărtării prin volatilizare a elementelor este complex şi necesită încă cercetări aprofundate pentru o completă explicare. Principala caracteristică a acestui mecanism, care reiese din lucrările de cercetare efectuate, este aceea că transformarea însoţitorilor nedoriţi din cenuşile de pirită în compuşi volatili se face în baza unor reacţii de reducere, oxidare şi clorurare, cu ajutorul reducătorilor solizi şi al adaosurilor clorurante. Îndepărtarea arsenului se realizează prin reducerea compuşilor stabili în combinaţii volatile la temperaturi de 800—950 °C, fiind favorizată de prezenţa compuşilor de sulf şi clor, iar volatilizarea clorurantă a metalelor neferoase este posibilă ca urmare a formării relativ uşoare a clorurilor din oxizi şi sulfurile lor la temperaturi relativ joase.

Ca reducător se poate folosi carbonul din cocs, sau cărbuni, iar pentru clorurare se poate folosi în pricipal clorul, acidul clorhidric şi clorurile de calciu şi sodiu, a căror acţiune clorurantă se efectuează prin intermediul clorului gazos, format în urma disocierii acestora în prezenţa oxigenului [17], [18], [19].

Variaţia entalpiei libere a reacţiei de dezarseniere se poate calcula prin însumarea valorilor corespunzătoare următoarelor două reacţii :

$$6FeAsO_4 + 8C = 2Fe_3O_4 + 8CO_2 + 6AS \quad (1)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -534\,870 \text{ cal}$$

$$2As + 3/2O_2 = As_2O_3 \quad (2)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -88\,600 \text{ cal}$$

Rezultă :

$$6FeAsO_4 + 8C + 9/2O_2 = 2Fe_3O_4 + 8CO_2 + 3As_2O_3 \quad (3)$$
$$\Delta G^1_{\,000\ ^\circ C} = -800\,610 \text{ cal}$$

Valoarea calculată a variaţiei entalpiei libere a sistemului, dovedeşte că reacţia se va desfăşura în sensul formării oxidului volatil As_2O_3.

Dintre reacţiile chimice posibile de formare a compuşilor de cupru volatili se consideră următoarele :

$$Cu_2O + Cl_2 = Cu_2Cl_2 + 1/2O_2 \quad (4)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -17\,250 \text{ cal}$$

$$Cu_2S + Cl_2 = Cu_2Cl_2 + 1/2S_2 \quad (5)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = +500 \text{ cal}$$

Valoarea negativă a variaţiei entalpiei libere a reacţiei (4) permite să se presupună că oxizii de cupru se pot clorura de către clorul elementar.

Sulfura de cupru se poate clorura de asemenea cu clor elementar dar numai la o temperatură mai ridicată, reacţia (5) avînd o valoare pozitivă a $\Delta G_{1\,000\ ^\circ C}$

Sulfura de cupru se oxidează conform reacţiei :

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2 \quad (6)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -52\,525 \text{ cal}$$

Reacţiile principale de clorurare în cazul compuşilor de zinc pot fi :

$$ZnO + Cl_2 = ZnCl_2 + 1/2O_2 \quad (7)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -14\,254 \text{ cal}$$

$$ZnS + Cl_2 = ZnCl_2 + 1/2S_2 \quad (8)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -26\,710 \text{ cal}$$

În baza calculelor efectuate pentru reacţiile de mai sus, se poate trage concluzia că clorurarea sulfurii şi oxidului de zinc se poate produce cu ajutorul clorului, deoarece ele sînt caracterizate prin valori negative ale variaţiei entalpiei libere. Totodată se observă că în cazul unei atmosfere oxidante poate predomina reacţia de oxidare a sulfurii de zinc :

$$ZnS + 2O_2 = ZnO + SO_3 \quad (9)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -15\,607 \text{ cal}$$

Reacţiile cele mai probabile la prăjirea compuşilor plumbului se consideră următoarele :

$$PbO + Cl_2 = PbCl_2 + 1/2O_2 \quad (10)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -24\,300 \text{ cal}$$

$$PbS + Cl_2 = PbCl_2 + 1/2S_2 \quad (11)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -34\,505 \text{ cal}$$

$$PbS + 2O_2 = PbO + SO_3 \quad (12)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = -5\,315 \text{ cal}$$

Valoarea variaţiei entalpiei libere pentru reacţia (13) de clorurare a oxidului de fier este pozitivă, ceea ce dovedeşte că reacţia nu poate avea o dezvoltare importantă.

$$Fe_2O_3 + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 3/2O_2 \quad (13)$$
$$\Delta G_{1\,000\ ^\circ C} = +22\,369 \text{ cal.}$$

Pe baza calculelor termodinamice efectuate în vederea stabilirii condiţiilor de eliminare a arsenului şi a metalelor neferoase din cenuşile de pirită, se pot trage următoarele concluzii :

1. Clorurarea oxizilor diferitelor metale se efectuează în ordinea : Pb, Zn, Cu, Fe.

2. Reacţiile de clorurare a sulfurilor metalelor se caracterizează prin valori negative ale variaţiei entalpiei libere, situîndu-se în ordinea următoare : PbS, ZnS, CuS.

3. Conform calculelor termodinamice, hidroliza clorurilor formate este puţin probabilă.

4. Condiţiile ce trebuie asigurate sînt specifice fiecărei reacţii urmărite, ţinînd seama că ele trebuie să se desfăşoare în atmosfere diferite şi anume : slab reducătoare pentru eliminarea arsenului şi plumbului şi oxidante pentru eliminarea cuprului şi zincului.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru determinarea acestor condiţii de eliminare a arsenului şi metalelor neferoase, în vederea elaborării unei tehnologii aplicabile pentru cenuşile de pirită studiate, s-au efectuat în laborator experimentări pe o cenuşe de pirită cu compoziţia chimică arătată în *tabela 1.*

Tabela 1

Compoziţia chimică a cenuşilor de pirită folosite la experimentări

Fe	As	Pb	Zn	Cu	S
54—56	0,31—0,74	0,34—0,55	0,87—1,32	0,46—0,82	2,53—2,75

cu compoziţia granulometrică 50,4% mai mic de 0,06 mm

Lucrările iniţiate în laborator s-au axat în primul rînd pe îndepărtarea arsenului pe baza reacţiilor arătate mai sus. Concomitent s-a cercetat şi influenţa unor adaosuri care să activeze îndepărtarea arsenului şi să contribuie la reducerea conţinutului de metale neferoase.

Cercetarea s-a desfăşurat în mai multe etape, urmărindu-se influenţa asupra eliminării arsenului şi a metalelor neferoase a :

— adaosului de cocs ;
— adaosului de Cl_2Ca ;
— adaosului de ClNa ;
— adaosurilor combinate de cocs şi Cl_2Ca ;
— adaosurilor combinate de cocs şi ClNa.

De asemenea s-a cercetat volatilizarea elementelor însoţitoare ale cenuşilor de pirită în dependenţă de diferiţi factori ca : gradul de fineţe al cenuşei de pirită, clorurarea în stare pulverulentă şi sub formă de pelete, diametrul peletelor, influenţa vaporilor de apă, viteza gazului, timpul de clorurare şi temperatura necesară reducerii, clorurării şi volatilizării arsenului şi metalelor neferoase.

Rezultatele încercărilor în care s-a urmărit influenţa adaosului de cocs între 1—15% asupra eliminării arsenului şi metalelor neferoase, în cazul unei prăjiri la temperatura de 950 °C şi durata menţinerii materialului în cuptor de 1 oră, sînt prezentate în diagrama din *figura 2.*

Din aliura curbelor se constată o reducere a conţinutului de arsen odată cu creşterea adaosului de cocs pînă la 5%, după care la adaose mai mari de cocs, odată cu accentuarea atmosferei reducătoare, conţinutul de arsen începe să crească, fapt care se explică prin reducerea fierului pînă la starea metalică şi formarea arseniurii de fier. În acelaşi timp se remarcă o influenţă pozitivă pentru valori mai ridicate ale adaosului reducător, dar menţinerea la valori apropiate de acelea din materialul iniţial al conţinutului de cupru.

În cazul încercărilor cu adaose clorurante s-a observat că la durate de lucru de 1 oră şi temperatura de 1 000 °C, odată cu creşterea adaosului de clorură de calciu de la 1 la 10%, conţinutul de plumb, cupru şi zinc se reduce la valorile de circa : Cu = 0,13% ; Zn = 0,19% ; Pb = urme, arsenul reducîndu-se foarte puţin.

În încercările efectuate cu adaos de clorură de sodiu s-a constatat că aceasta are o influenţă pozitivă asupra eliminării arsenului, ajungîndu-se în materialul prăjit la valori de

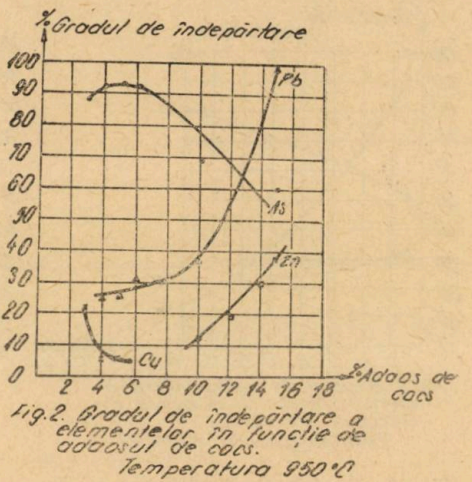


Fig. 2. Gradul de îndepărtare a elementelor în funcţie de adaosul de cocs. Temp. 950 °C.

As = 0,10%, acțiunea sa fiind mai puțin eficientă pentru metalele neferoase decît cea a adaosului de Cl_2Ca.

În diagrama din *figura* 3, se prezintă încercările efectuate cu adaose combinate de Cl_2Ca între 1 și 15% și cocs 3%, se observă că în acest caz gradul de îndepărtare a plumbului și zincului atinge valori de respectiv 99,9% și 80%, în timp ce cel al cuprului are valori nesatisfăcătoare. Se observă o scădere a gradului de îndepărtare a arsenului pe măsura creșterii procentului de clorură de calciu, fapt care se explică prin formarea arseniurii de calciu.

Rezultatele încercărilor cu adaos de 3% cocs și clorură de sodiu 1—15%, prezentate în diagrama din *figura 4* arată acțiunea activantă a adaosului clorurei de sodiu asupra îndepărtării arsenului. Se constată de asemenea că gradele de eliminare a zincului și cuprului sînt mai mici în raport cu încercările cu adaos de clorură de calciu.

Încercările efectuate au mai arătat că pentru eliminarea plumbului este necesară folosirea de adaose clorurante, iar gradele de îndepărtare a sulfului în toate cazurile depășesc valoarea de 85%.

În urma încercărilor de laborator efectuate, au rezultat următoarele concluzii :

1. Îndepărtarea arsenului se face în condiții slab reducătoare, necesitînd un mic adaos de cocs sau cărbune care să nu reducă în același timp fierul pînă la fier metalic, deoarece acesta blochează arsenul sub forma arseniurii de fier. Se consideră drept adaos optim 3—6% cocs ;

2. Adaosul de 3—11% clorură de sodiu, alături de cocs (3—6%) duce la activarea procesului de îndepărtare a arsenului, atingîndu-se grade de îndepărtare de 95% ;

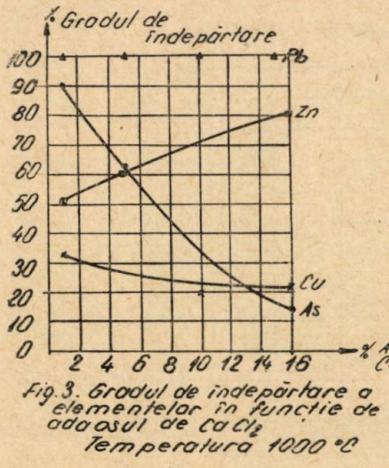


Fig. 3. Gradul de îndepărtare a elementelor în funcție de adaosul de $CaCl_2$ (cocs 3%, temp. 1 000 °C).

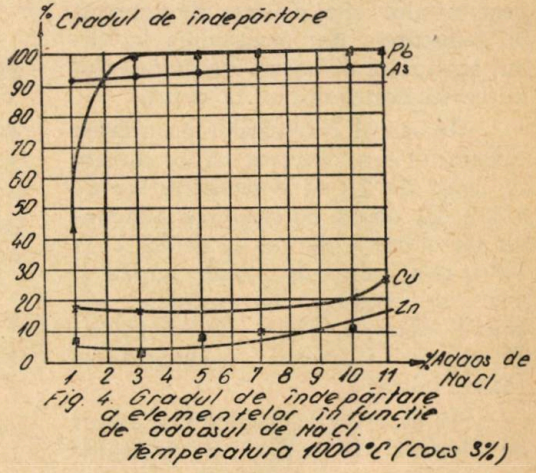


Fig. 4. Gradul de îndepărtare a elementelor în funcție de adaosul de NaCl (cocs 3%, temp. 1 000 °C).

3. Adaosul de cocs (3—6%) nu duce la îndepărtarea celorlalte elemente nedorite (Pb, Cu, Zn) ;

4. Cînd alături de cocs (3—6%) se adaugă clorură de sodiu (3—11%), pe lîngă îndepărtarea intensă a arsenului, are loc şi o deplumbare practic totală a cenuşilor de pirită. Se consideră optim adaosul de 3—5% ClNa ;

5. Randamente bune de îndepărtare a cuprului, plumbului şi zincului se obţin cu adaos de $CaCl_2$. Cu toate acestea adăugarea clorurii de calciu nu poate fi considerată corespunzătoare, deoarece duce la blocarea arsenului sub forma arseniurii de calciu, împiedicînd îndepărtarea sa din cenuşile de pirită ;

6. Îndepărtarea Cu şi Zn, se poate face şi cu ajutorul adaosului de clorură de sodiu, dar în mai mică măsură decît cu adaos de clorură de calciu. Se obţin grade de îndepărtare de 25—60% ;

7. Datorită atmosferei reducătoare pe care o generează adaosul de cocs (3—6%) folosit împreună cu adaosul de clorură de sodiu, se înrăutăţeşte îndepărtarea cuprului şi zincului. Atmosfera reducătoare împiedică oxidarea sulfurilor de cupru şi zinc şi deci îngreuează clorurarea acestor elemente. Prin urmare, adaosul de cocs trebuie limitat şi din acest motiv, iar procesul de prelucrare al cenuşilor de pirită trebuie astfel condus, încît după îndepărtarea arsenului să se creeze condiţii oxidante favorabile îndepărtării cuprului şi zincului.

În atmosfera oxidantă se produce mai intens şi îndepărtarea sulfului, al cărui conţinut scade de la circa 2%, la 0,1%. Realizarea acestui proces contribuie de asemenea la îmbunătăţirea calităţii cenuşilor de pirită în vederea folosirii lor în siderurgie.

8. Datorită supraîncălzirilor locale provocate de arderea cocsului din încărcătură, în aceasta se formează cantitate suficientă de fază topită, astfel încît să se producă sinterizarea cenuşilor de pirită ;

9. Adaosul de clorură de sodiu micşorează temperatura la care apare faza topită şi uşurează astfel procesul de sinterizare al cenuşilor de pirită ;

10. Pe baza tuturor rezultatelor prezentate, s-a trecut la conceperea unui nou procedeu de prelucrare a cenuşilor de pirită, în vederea folosirii lor în furnal, care trebuie să asigure reducerea conţinuturilor elementelor dăunătoare calităţii oţelului (As, Pb, Cu, Zn, S) şi în acelaşi timp este necesară obţinerea produsului sub forma granulelor de 5—30 mm. S-a preconizat că noul procedeu să cuprindă mai multe perioade, fiecare avînd condiţii specifice pentru îndepărtarea unuia din elementele nedorite.

Ţinînd seama şi de posibilitatea asigurării temperaturilor necesare, aceste perioade trebuie să se succeadă în următoarea ordine :

a. Perioada slab reducătoare, în care să se reducă pentaoxidul de arsen la trioxidul de arsen volatil, dar să se împiedice apariţia fierului metalic. Pentru aceasta este indicat adaosul de cocs (3—6%). Acţiunea sa dezarseniantă este favorizată de un adaos de 3—5% NaCl. În perioada reducătoare este contra indicată prezenţa clorurii de calciu sau a altor combinaţii cu caracter bazic care ar putea bloca arsenul în produs ;

b. Perioada clorurantă, în care să se obţină clorura volatilă de plumb ca urmare a acţiunii clorurante a adaosului de NaCl, acţiune ce nu este stînjenită

de eventualele urme de cocs neepuizat în perioada anterioară, datorită oxidării de către atmosfera cuptorului ;

c. Perioada oxidantă clorurantă, care poate începe după terminarea arderii restului de cocs sub acţiunea atmosferei cuptorului. În această perioadă se oxidează aproape în întregime sulful conţinut în cenuşile de pirită ; sulfurile de cupru şi zinc trecînd în oxizii respectivi reacţionează cu clorul din clorura de sodiu, formînd cloruri volatile de cupru şi zinc ;

d. Perioada sinterizării, în care materialele prăfoase se vor aglomera în granule (pelete arse) de dimensiuni corespunzătoare folosirii directe în furnal (5—30 mm) ;

11. Cel mai simplu agregat industrial de mare productivitate care poate asigura condiţiile atît de diferite cerute în ordinea arătată, este cuptorul rotativ de tipul celor folosite în industria cimentului, în industria chimică, la prepararea minereurilor de fier, la calcinarea dolomitei şi la producerea lupelor de fier după procedeul Krupp-Renn.

În cuptoarele rotative se pot obţine cu uşurinţă (în special cînd se foloseşte drept combustibil gazul natural) temperaturile de ordinul 850—1 250 °C, necesare proceselor de formare a compuşilor volatili de arsen, plumb, cupru, zinc şi sulf.

În cuptoare rotative se realizează industrial aglomerarea minereurilor prăfoase de fier, obţinîndu-se productivităţi mari (pînă la 1 000 t/zi pe agregat) aglomerat de calitate şi în plus o importantă economie de cocs mărunt faţă de aglomerarea minereurilor prăfoase pe maşini cu bandă sau cu ceaşcă.

Pentru verificarea concluziilor de mai sus s-a trecut la efectuarea de experimentări succesiv în pilot, instalaţie semiindustrială precum şi în fază industrială.

În încercările în fază industrială s-a demonstrat pe circa 2 000 de tone cenuşi de pirită, că noul procedeu ICEM dă posibilitatea îndepărtării prin volatilizarea avansată a arsenului, plumbului şi sulfului, şi parţial a cuprului şi zincului ; confirmîndu-se prin aceasta rezultatele încercărilor anterioare din faza de laborator, pilot şi semiindustrial.

Încercările în faza industrială au arătat de asemenea posibilitatea obţinerii la această scară a peletelor arse cu caracteristici bune de reductibilitate, porozitate, rezistenţă la strivire (tabela 2) granulaţie (tabela 3) şi conţinuturi foarte scăzute în arsen, plumb şi sulf (tabela 4).

Tabela 2

Caracteristici fizice ale peletelor obţinute în fază industrială

Nr. crt.	Specificaţie	U. M.	Valori medii
1	Porozitate	%	28,48
2	Densitatea aparentă	g/cm³	3,15
3	Forţă de strivire	Kgf	203,0
4	Rezistenţă la toba Micum	%	15,33<10mm

Tabela 3

Analiza granulometrică a peletelor obţinute în fază industrială

Dimensiuni mm	Greutatea %	Dimensiuni mm	Greutatea %
sub 1	5,2	10—15	6,3
1—3	6,7	15—18	12,4
3—5	9,8	18—25	16,5
5—8	10,2	25—35	22,8
8—10	5,5	peste 35	6,6

Tabela 4

Compoziţia chimică a cenuşii de pirită prelucrată şi a peletelor obţinute în fază industrială

Nr. crt.	Compoziţia chimică a peletelor, %											
	Fe		Pb		Zn		Cu		As		S	
	init.	fin.	init.	fin.	init.	fin.	init.	fin.	init.	fin.	init.	fin.
1	54,45	56—58	0,34	urme	1,32	0,84 1,12	0,82	0,42 0,61	0,31	0,008 0,04	2,53	0,006

În afară de procesul tehnologic studiat s-a cercetat şi o variantă îmbunătăţită a acestuia, prin care s-a urmărit o ameliorare a gradului de îndepărtare a cuprului şi zincului.

Pentru fundamentarea acestei noi variante s-a avut în vedere ordinea desfăşurării proceselor chimice de bază, prin care se îndepărtează arsenul, plumbul, sulful, cuprul şi zincul.

S-a constatat în experimentările precedente, prin probe luate pe lungimea cuptorului, că ultimele două elemente se îndepărtează în special în fază finală a procesului, adică după oxidarea aproape completă a sulfurilor de cupru şi zinc. În această fază, în proces nu se mai dispune însă de agent clorurant. De aceea s-a experimentat adăugarea unei cantităţi suplimentare de agent clorurant în zona dinspre capul de descărcare a cuptorului.

Varianta tehnologică de prelucrare a cenuşilor de pirită prin prăjire cu adaose de 3% NaCl şi 4% cocs şi cu insuflare suplimentară în zona dinspre descărcarea cuptorului, experimentată în toate fazele de cercetări (laborator, semiindustrial şi industrial), arată că există posibilitatea unei îndepărtări mai avansate a cuprului şi zincului. În această direcţie cercetările trebuie continuate pentru ameliorarea utilajului de insuflare şi asigurarea unei durate mai mari de menţinere a peletelor în zona dinspre descărcare a cuptorului ; de exemplu prin mărirea diametrului cuptorului în aceea zonă.

Peletele obţinute la experimentările efectuate în fază industrială au fost utilizate în încărcătura unui furnal, înlocuind aglomeratul folosit obişnuit şi o parte din siderita prăjită.

În tot timpul cît s-au utilizat pelete, furnalul nu a prezentat nici un mers greoi sau tendinţă de agăţare.

CONCLUZII

1. Ansamblul cercetărilor efectuate de ICEM a permis să se preconizeze un nou procedeu de valorificare a fierului din cenuşile de pirită fine, care permite să se îndepărteze în mare măsură elementele însoţitoare nedorite, ca arsen, plumb, sulf, cupru şi zinc.

2. Verificarea acestui procedeu în faza pilot, semiindustrial şi la scară industrială, pe o cantitate de circa 2 000 t cenuşi de pirită, a dovedit deplina sa aplicabilitate.

3. Peletele arse care se obţin prin acest procedeu au o granulaţie de 80% peste 5 mm, un conţinut de FeO = 17%, o rezistenţă la strivire = 150—200 kgf, porozitate = 28% şi o reductibilitate ridicată.

4. Folosirea acestor pelete în încărcătura unui furnal în proporţie de 21,5% nu a dus la deranjarea mersului furnalului, acesta prezentînd aceleaşi valori ale indicatorilor tehnico-economici ca şi în perioada de referinţă.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Schakmann (1954) : *Stahl u. Eisen,* 74, 1468—1473.
2. K. Okajimo, K. Inoue M., K. Sano (1962) : *Tetsu-to Hogane Overseas, 1,* 2, March, 1962.
3. J. a. Boned (1965) : *Revista de Metalurgia, CEMIN,* 1, 6, nov.-dec.
4. U. P. Colombo (1965) : *Journal of Metals,* dec.
5. * * * Prospekt — D.K.H.
6. K. Meyer (1956) : *Stahl u. Eisen,* 76, 594.
7. Von G. Henrich, K. Meyer, H. Pietsch, A. Roeder (1967) : *Zeitschrift für erzbergbau u. Metallhüttenwessen,* 20, Januar, *1.*
8. H. Schackmann (1967) : *Zeitschrift für erzbergbau und Metallhüttenwessen,* November, 20, *11.*
9. A. Vian, C. Inarte, C. Romera (1963) : *Ind. Eng. Chem.* (Proces design) 2, 214.
10. * * * (1960) : Belg-Pat nr. 566975.
11. * * * (1964) : *ICAM — Chemical Eng.* nr. 26.
12. * * * (1960) : *Lurgi Handbuch, Lurgi Gesellschaften,* Frankfurt am Main.
13. R. Bădoiu, Georgeta Alterescu, T. Duduţă (1963) : *Revista de Chimie,* Bucureşti, iunie, 14.
14. * * * (1964) : *Studiu ICEM.*
15. * * * (1965) : *Studiu ICEM.*
16. * * * (1966) : *Studiu ICEM.*
17. H. H. Kellog (1956) : *Journal of Metalls.*
18. V. Orlovţev, M. V. Teslıţcaia, Kpectovnikov (1967) : *Tvetnie metalli,* 2.
19. C. E. Wicks, F. E. Block *Thermodynamic properties of 65 elementes, their oxides, halides, carbides, and nitrides.*

Lucrare primită la 4 Nov. 1968.

PREPARAREA ZIRCONIULUI PRIN ELECTROLIZA SĂRURILOR TOPITE

MÎNDRU GALINA

Institutul de fizică atomică, Bucureşti

Lucrarea tratează problema preparării zirconiului metalic prin electroliza sărurilor topite.

Cercetările au fost efectuate în fază de laborator într-o celulă de 50 g Zr/şarjă capacitate.

În cadrul lucrării se prezintă aparatura, tehnica experimentală şi rezultatele cercetării. Se examinează influenţa factorilor celor mai importanţi, precum şi calitatea produsului obţinut în raport cu materia primă.

Încercările experimentale efectuate au permis să se stabilească valorile optime ale parametrilor principali ai electrolizei. În paralel cu extracţia zirconiului, se cercetează separarea hafniului în timpul electrolizei. Se obţine un grad mediu de separare de 97%.

1. INTRODUCERE

Producerea zirconiului metalic prin electroliza sărurilor topite, este un procedeu intens studiat datorită avantajelor oferite :

— posibilitatea obţinerii unui produs pur,

— aparatură relativ simplă,

— materie primă ieftină şi uşor de procurat,

— productivitate bună, cu puţin mai mare decît a procedeului Kroll [1].

Primii cercetători care au obţinut prin acest procedeu un metal utilizabil au fost Steinberg M. A., Sibert M. E şi Wainer E. [2], [3]. Ei au studiat o serie de electroliţi şi au ajuns la concluzia că cele mai bune rezultate se obţin cu următorii parametri : compoziţia electrolitului = 25—30% K_2ZrF_6 şi 70—75% NaCl ; tensiunea 5—6 V ; densitatea iniţială de curent la catod = 200—500 A/dm^2 ; temperatura = 800—850 °C.

În general, în acest domeniu s-au făcut numeroase cercetări de laborator [1], [2], [3], [4], [5], [6], care au permis trecerea treptată la scară industrială.

Conform datelor din literatură [1], [2], [3], rezultă că procedeul electrolitic permite obţinerea unui produs de puritate avansată, apropiat de a zirconiului purificat prin procedeul van Arkel.

Pulberea de zirconiu obţinută, poate fi folosită astfel în scopurile metalurgiei pulberilor, sau poate fi retopită într-un cuptor cu arc voltaic şi apoi metalul prelucrat în foi sau fire.

În paralel cu extracţia zirconiului electrolitic, se cercetează şi problema separării zirconiului de hafniu. Ideal ar fi să se obţină în acelaşi timp un zirconiu metalic de calitate, la un randament acceptabil şi să se efectueze şi separarea de hafniu.

Deoarece potenţialele de depunere ale zirconiului şi hafniului sînt apropiate, pînă în prezent problema nu a putut fi complet rezolvată. Chauvin G., Coriou H. şi Huré J. arată că la începutul electrolizei gradul de separare este de 90—92% şi apoi cade brusc la 15—20% [7]. În prima perioadă a electrolizei, cînd gradul de separare este de 90—92%, se extrage numai 40% din zirconiul conţinut în baie, deci randamentul de metal este coborît.

Problema a fost reluată de Ivanovski L. E. şi Potenev O. S. [8], care arată că gradul de separare al hafniului creşte o dată cu scăderea densităţii de curent catodice şi cu mărirea concentraţiei ionilor de zirconiu.

Autorii nu au arătat randamentul de extracţie al zirconiului metalic (nici calitatea metalului obţinut) şi, în general, în lucrările amintite s-a urmărit numai separarea hafniului de zirconiu.

Lucrarea de faţă a avut ca scop studiul preparării zirconiului electrolitic într-o celulă de 40—50 g/şarjă capacitate, precum şi studiul influenţei parametrilor principali ai electrolizei asupra randamentului de substanţă. De asemenea s-a studiat influenţa reutilizării electrolitului asupra randamentelor de substanţă şi curent.

În paralel cu extracţia zirconiului, s-a urmărit separarea hafniului de zirconiu. S-a lucrat cu densităţi de curent cuprinse între 300—450 A/dm^2, mai mari decît cele recomandate de literatură [7] şi s-a obţinut un grad mediu de separare de 97%.

Datorită densităţii de curent mari, s-a atins şi un randament de extracţie al zirconiului metalic relativ ridicat, în medie de 70—84%.

2. APARATURA ŞI TEHNICA EXPERIMENTALĂ

S-a adoptat procedeul bazat pe electroliza fluozirconatului de potasiu dizolvat în clorură de sodiu topită, în atmosferă de argon.

2.1. Aparatura. Electroliza s-a efectuat într-o celulă compusă din trei părţi distincte : cuptorul de încălzire, camera de răcire amovibilă şi celula propriu-zisă.

Cuptorul este constituit dintr-o mufă din oţel inoxidabil, dispusă vertical şi bobinată cu sîrmă de crom-nichel. Izolaţia se face cu materiale refractare.

Etanşeitatea instalaţiei este asigurată printr-un sistem constituit din două vane cu sertare, care pot izola fie celula de exterior, fie celula de camera de răcire, catod.

Camera de răcire poate fi deplasată şi catodul răcit separat în vid sau în atmosferă de gaze inerte (argon).

Argonul este introdus în celulă la partea inferioară. Evacuarea gazelor se face la partea superioară şi lateral.

Electrolitul se introduce într-un creuzet de grafit care serveşte drept anod.

Catodul este constituit dintr-o tijă de oţel inoxidabil, la capătul căreia este catodul propriu-zis din nichel. Partea de catod neimersată în electrolit este protejată de acţiunea corozivă a gazelor printr-un manşon de grafit.

Sursa de curent continuu este un redresor de 100 A şi 8 V. În circuitul electrolitic s-a montat un ampermetru şi un voltmetru. Capacitatea de producţie a celulei este de 40—50 g Zr/şarjă. Consumul de energie electrică pentru electroliză este aproximativ de 12—20 Kwh/kg Zr.

Înainte de a fi introdus în celulă, argonul este purificat de impurităţile conţinute într-o instalaţie specială.

2.2. Procesul de electroliză. Procesul de electroliză comportă următoarele operaţii mai importante :

— pregătirea materiilor prime,
— electroliza preliminară,
— electroliza propriu-zisă,
— prelucrarea depunerii catodice.

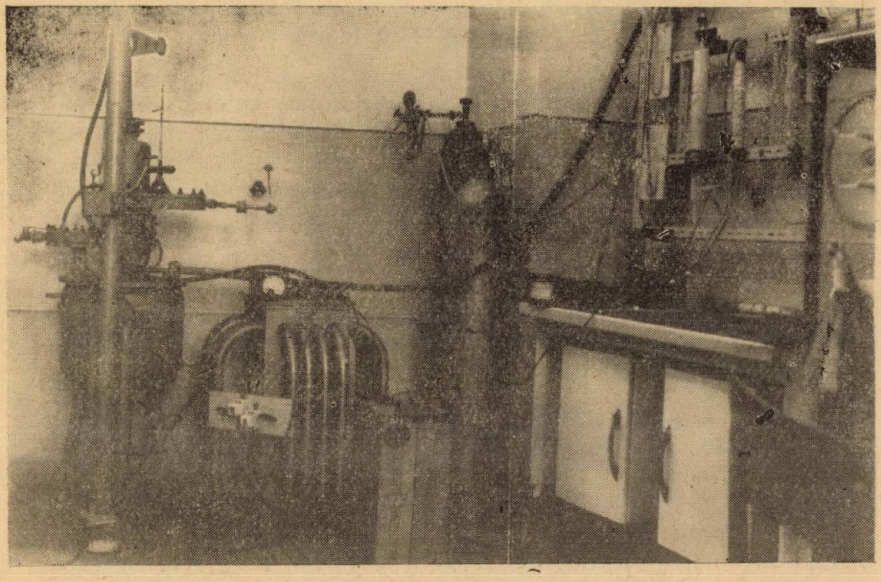


Fig. 1. Instalaţia de preparare a zirconiului electrolitic.

2.2.1. Pregătirea materiilor prime. Pentru obţinerea unui produs de mare puritate un factor extrem de important este puritatea materiei prime, precum şi absenţa oxigenului şi azotului din atmosfera de lucru.

S-a folosit K_2ZrF_6 dublu recristalizat. Prezentăm mai jos rezultatele analizei spectrale a fluozirconatului de potasiu, care pentru analiză a fost trecut sub formă de $Zr(OH)_4$.

Tabela 1

Analiza spectrală a fluozirconatului de potasiu folosit pentru electroliză

Element	%	Element	%
Al	$\geqslant 10^{-1}$	Pb	10^{-3}
Si	$10^{-1}-10^{-2}$	Ti	10^{-3}
Fe *	$>10^{-2}$	Cu	$10^{-3}-10^{-4}$
Mn	$10^{-2}-10^{-3}$	Ca	$>10^{-2}$
Mg	$\geqslant 10^{-2}$	Hf	$<10^{-1}$

* Fe dozat chimic volumetric ... 0,081%.

Pentru îndepărtarea umidităţii, fluozirconatul de potasiu a fost uscat în vid la 80 °C, timp de 4—5 ore. Clorura de sodiu chimic pură, a fost uscată la temperatura de 110—120 °C, timp de 19—20 de ore.

2.2.2. Electroliza preliminară se face în scopul îndepărtării impurităţilor ca Fe, Cr, precum şi a resturilor de umiditate din electrolit. Se foloseşte catod de grafit. Temperatura se controlează cu un termocuplu platin, platin-rodiu, montat în teacă protectoare din oţel inoxidabil. Parametrii de lucru : temperatura : 800—850 °C ; tensiunea : 1,3—2,0 V ; durata : 0,5—1,0 ore.

2.2.3. Electroliza propriu-zisă. Procesul constă în electroliza K_2ZrF_6 topit în NaCl, în atmosferă de argon. Zirconiul este depus sub formă de metal cristalin, înglobat într-o matrice de săruri din care trebuie separat printr-un tratament special. Reacţia de bază din celulă :

$$K_2ZrF_6 + 4NaCl \rightarrow Zr + 2Cl_2 + 2KF + 4NaF$$

Parametrii de lucru : tensiune : 3,5—6 V ; densitate de curent la catod : 300—500 A/dm^2 ; temperatura : 800—820 °C ; durata : 1,5—3,0 ore ; catod : nichel.

După efectuarea electrolizei, catodul este scos în camera de răcire, unde se menţine în atmosferă de argon pînă la răcire.

2.2.4. Prelucrarea depunerii catodice reprezintă o operaţie dificilă, care necesită multă atenţie, întrucît metalul se poate oxida uşor ; de asemenea fracţiile mai fine pot fi antrenate cu apele de spălare.

Depunerea catodică este un amestec gri închis din metal şi săruri. Proporţia este de 1/3 şi 2/3 săruri : NaF, KF, K_2ZrF_6, NaCl.

Important este faptul că sărurile în care este înglobat metalul sînt solubile în apă şi deci este posibilă separarea lor de pulberea de zirconiu.

S-a ales ca solvent apa distilată, încălzită la temperatura de 60 °C, cînd s-a constatat că viteza de dizolvare a sărurilor este maximă.

Prelucrarea depunerii catodice constă dintr-o serie de măcinări, spălări şi decantări în apă acidulată cu HCl.

După înlăturarea completă a sărurilor şi a ionilor clor, pulberea se spală cu alcool şi se usucă în vid la 80 °C.

Depozitarea pulberii se face în vid sau atmosferă de argon şi în cantităţi mici.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE

În urma cercetărilor efectuate, s-a obţinut pulbere de zirconiu de culoare gri-închis, cu luciu metalic.

Această pulbere poate fi prelucrată în vederea obţinerii produselor semifinite, fie prin topire-turnare, fie prin sinterizare-extrudere.

Pulberea se comportă bine la presare şi sinterizare, rezultînd brichete compacte şi cu aspect metalic.

Calitatea zirconiului obţinut a fost cercetată pe calea analizei spectrale, analizei prin radioactivare şi analizei metalografice.

Tabela 2

Analiza spectrală a pulberii de zirconiu electrolitic obţinută la I.F.A. în comparaţie cu datele din literatură

Element	Impurităţi în zirconiu %			
	Zr electrolitic (I.F.A.)	Zr electrolitic literatură [1]	Zr burete Kroll [9]	Zr compact Arkel [10]
Fe	10^{-1}–%	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Ni	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Cr	10^{-1}	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Si	$\geqslant 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ti	$10^{-2} - 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mg	10^{-3}	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2} - 9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Al	10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Cu	$\geqslant 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Mn	10^{-1}	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
Hf	$10^{-1} - 10^{-2}$	1,5		$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$

Se constată că zirconiul electrolitic obţinut la I.F.A. este apropiat în ce priveşte impurităţile în cationi, de zirconiul indicat în literatură.

Impurităţile care sînt în cantitate mai mare, provin fie din materia primă (Si) fie din coroziunea celulei (Cr, Mn, Fe).

Făcînd comparaţia între impurităţile găsite în produsul finit şi cele din materia primă, se observă următoarele :

— impurităţi ca Al, Mg, Hf, ajung în produsul finit în cantitate mai mică decît în materia primă ;

— alte impurităţi ca Fe, Cr, Mn, Si, Cu, se regăsesc în produsul finit în cantitate mai mare, acestea provenind atît din materia primă, cît şi din produsele de coroziune ale celulei de electroliză care este confecţionată din oţel inoxidabil.

În concluzie, se poate spune că puritatea materiei prime este un factor de prim ordin în procesul de electroliză.

De asemenea prezintă importanţă şi materialul celulei de electroliză. S-a constatat [11] că aliajele pe bază de nichel, de tip INOR-8, rezistă cel mai bine la coroziunea faţă de clor şi fluor.

3.1. Conţinutul de hafniu. Hafniul este cea mai indezirabilă dintre impurităţile prezente în zirconiul nuclear. Întrucît acest element are secţiunea eficace de absorbţie pentru neutroni termici foarte mare (115 barn), faţă de secţiunea eficace a zirconiului (0,18 barn), în cazul cînd zirconiul este folosit în scopuri nucleare, este necesară separarea celor două elemente.

În urma electrolizelor efectuate, se constată că a avut loc separarea parţială a zirconiului de hafniu. Pornind de la un fluozirconat în care zirconiul avea 2% Hf, s-a ajuns la un conţinut de 10^{-1}—10^{-2} Hf în zirconiul pulbere obţinut. Rezultă gradul de dehafniere de 95—99%.

Pentru zirconiul folosit în scopuri nucleare, conţinutul maxim de hafniu permis este de 1.10^{-2}%. Zirconiul electrolitic obţinut, are deci puritatea (în ce priveşte conţinutul de hafniu), apropiată de aceea a zirconiului nuclear.

3.2. Conţinutul de gaze. Oxigenul, azotul şi hidrogenul sînt impurităţi gazoase care înrăutăţesc atît proprietăţile mecanice, cît şi rezistenţa la coroziune ale zirconiului.

Pentru caracterizarea produsului finit este necesară cunoaşterea conţinutului acestor gaze.

Pînă în prezent s-a făcut numai dozarea oxigenului prin activare. Primele măsurători arată în mod orientativ un conţinut de 0,25% O_2.

3.3. Forma particulelor pulberii obţinute a fost cercetată la microscopul metalografic (*fig. 2, 3, 4, 5*). Se remarcă forma alungită a particulelor, factorul de formă fiind 1,3—2.

3.4. Mărimea particulelor a fost determinată prin intermediul microfotografiilor executate la microscopul metalografic. Se constată că peste 75% din pulbere este de fineţe medie, avînd dimensiuni cuprinse între 40 şi 150 μ.

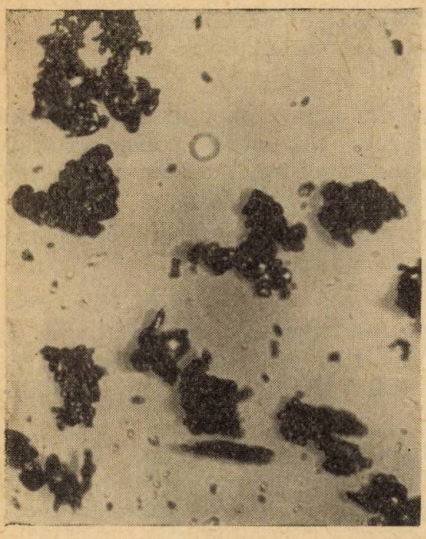


Fig. 2. Pulbere de zirconiu electrolitic (133 : 1).

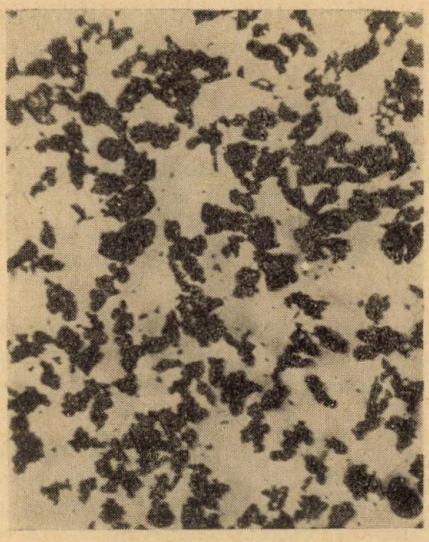


Fig. 3. Pulbere de zirconiu electrolitic (62 : 1).

Fig. 4. Pulbere de zirconiu electrolitic (62 : 1).

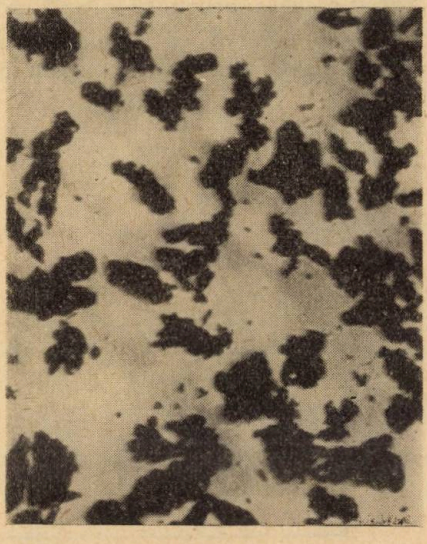


Fig. 5. Pulbere de zirconiu electrolitic (124 : 1).

4. INFLUENŢA PARAMETRILOR PRINCIPALI AI ELECTROLIZEI ASUPRA RANDAMENTULUI DE METAL

Caracteristicile pulberii de zirconiu, precum şi randamentul de metal sînt influenţate de parametrii de lucru ca : durata electrolizei, concentraţia de K_2ZrF_6 din electrolit, temperatura, puritatea electrolitului, densitatea iniţială de curent la catod, atmosfera de lucru, forma şi natura catodului.

În cele ce urmează se arată influenţa duratei de electroliză şi a concentraţiei de K_2ZrF_6 din electrolit asupra randamentului de metal.

4.1. Influenţa duratei electrolizei asupra randamentului de metal (*fig. 6*). S-au menţinut constante : concentraţia de $K_2ZrF_6 = 29{,}9\%$; tensiunea = 5 V ; densitatea iniţială de curent la catod = 300—400 A/dm^2 ; temperatura : 800—820 °C.

Se observă că randamentul de metal este optim la o durată de 1,75—2 ore. Pe măsură ce creşte timpul de electroliză, randamentul scade rapid. Se crede că fenomenul se datoreşte accentuării coroziunii care are loc la interfaţa metal depus la catod şi electrolit.

4.2. Influenţa concentraţiei de K_2ZrF_6 din electrolit asupra randamentului de metal (*fig. 7*).

S-a menţinut constante : temperatura : 800—820 °C ; tensiune = 4—5 V ; catod-nichel ; densitate iniţială de curent la catod = 300—400 A/dm^2.

Se observă că randamentul de metal creşte cu concentraţia de K_2ZrF_6 din electrolit atingînd un maxim la 33% şi apoi scade treptat.

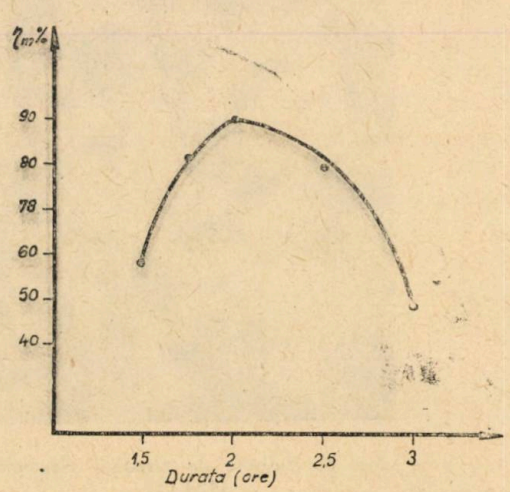


Fig. 6. Influenţa duratei de electroliză asupra randamentului de metal.

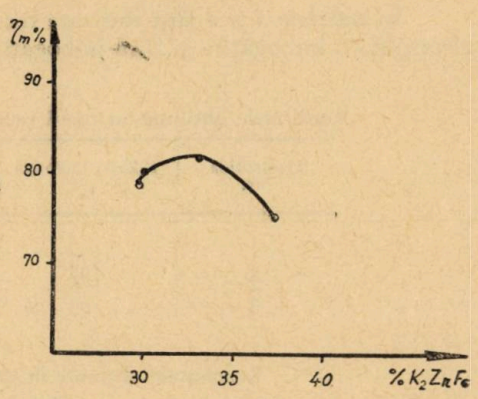


Fig. 7. Influenţa concentraţiei de K_2ZF_6 din electrolit asupra randamentului de metal.

Acelaşi parametru are influenţă şi asupra caracteristicilor pulberii. O concentraţie ridicată de K_2ZrF_6 este avantajoasă din următoarele puncte de vedere :

— scăderea punctului de topire al electrolitului şi prin urmare a temperaturii de lucru ;

— posibilitatea recuperării unei cantităţi mai mari de metal într-un circuit de electroliză ;

— obţinerea unei pulberi cu particule mai mari şi deci la o puritate mai avansată.

Totuşi practic s-a constatat că randamentele de metal maxime se obţin în cazul unei concentraţii de 30—35% K_2ZrF_6 şi de aceea se adoptă această concentraţie.

5. INFLUENŢA REUTILIZĂRII ELECTROLITULUI ASUPRA RANDAMENTELOR DE METAL ŞI CURENT

Electrolitul rămas în creuzet după extragerea catodului, poate fi refolosit. Se adaugă noi cantităţi de K_2ZrF_6 şi NaCl pentru îmbogăţire şi se face o nouă electroliză.

Operaţia de electroliză ar putea deveni semicontinuă în cazul cînd ar exista două camere catodice de răcire şi doi catozi, astfel ca după înlăturarea unui catod să poată fi introdus imediat altul.

În acest mod s-ar economisi energia electrică necesară pentru încălzirea cuptorului şi ar creşte productivitatea.

Teoretic un electrolit ar putea fi utilizat pentru maximum şase electrolize. Utilizarea mai departe este limitată de creşterea concentraţiei de NaF şi KF, care coboară conductibilitatea electrică şi ridică polarizarea, precum şi de rezistenţa creuzetului.

În *tabelele 3* şi *4* sînt indicate rezultatele obţinute în cazul reutilizării unui electrolit cu îmbogăţire şi fără îmbogăţire.

Tabela 3

Rezultatele obţinute în cazul reutilizării electrolitului cu îmbogăţire

Electroliza nr.	K_2ZrF_6 introdus %	Randament metal %	Randament curent %
1	175	90,4	40
2	175	56	26
3	60	55,6	23,8

Tabela 4

Rezultatele obţinute în cazul reutilizării electrolitului fără îmbogăţire

Electroliza nr.	K_2ZrF_6 g	Randament metal %
1	95	58
2	—	40

De asemenea s-a încercat recuperarea zirconiului din electrolitul rămas după un ciclu de electroliză, la care randamentul de metal a fost de 81,8%. Electrolitul nu a fost îmbogăţit. Deşi experienţa a fost repetată de două ori, nu s-a constatat depunere de zirconiu metalic.

Analizînd rezultatele artăate înainte, se pot deduce următoarele concluzii :

— reutilizarea electrolitului este avantajoasă în cazul folosirii unei metode semicontinue de electroliză ;

— în cazul cînd după primul ciclu de electroliză se obţine un randament de metal peste 80%, nu este convenabil să refolosim electrolitul (îmbogăţit sau neîmbogăţit). Aceasta, deoarece în cazul electrolitului îmbogăţit, scade randamentul de metal şi curent, iar în cazul electrolitului neîmbogăţit, nu se depune de loc substanţă ; în ambele cazuri consumurile specifice cresc ;

— în cazul cînd randamentul de metal este sub 80% refolosirea electrolitului duce la recuperarea metalului.

Din punct de vedere al purităţii produsului obţinut, reutilizarea electrolitului şi deci a creuzetului este avantajoasă, datorită faptului că un creuzet refolosit este lipsit de materii volatile care ar putea impurifica substanţa depusă la catod.

6. CONCLUZII

Prin electroliza topiturii amestecului de NaCl—K_2ZrF_6, în instalaţia existentă la I.F.A. — s-a obţinut pulbere de zirconiu de puritate avansată.

S-au stabilit o serie de parametri optimi de lucru, avîndu-se în vedere puritatea produsului şi randamentul instalaţiei.

S-a cercetat influența reutilizării electrolitului asupra randamentului de metal. S-a constatat că refolosirea electrolitului este avantajoasă numai în cazul cînd randamentul de metal obținut după primul ciclu de electroliză este mai mic de 80%.

Prin electrolizele efectuate s-a făcut separarea parțială a zirconiului de hafniu. Pornind de la un conținut de 2% Hf în zirconiul din fluozirconat, s-a ajuns la un conținut de 0,1—0,01% Hf în zirconiul obținut, ceea ce înseamnă un grad mediu de separare de 97%.

BIBLIOGRAFIE

1. B. Raynes, E. Thellman, M. Steinberg, E. Wainer (1955) : *Journal of Electrochem. Soc.* 3, *137.*
2. M. A. Steinberg, M. E. Sibert, E. Wainer (1954) : *Journal of Electrochem. Soc.*, 2, *63.*
3. M. A. Steinberg, M. E. Sibert, E. Wainer (1953) : *Symp. Amer. Soc. Metals*, Cleveland, Ohio, 105.
4. A. N. Ogarev, V. V. Sentiakov, N. G. Aksenov, R. Stropenina (1958) : *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 4, 280—285.
5. I. N. Seico (1963) : *Ukrainski himiceski jurnal*, 29, *1*, 57.
6. C. Craiu, P. Anghel, A. Căluşaru (1960) : *Revista de Chimie*, 9, 509.
7. G. Chauvin, N. Coriou, J. Huré (1957) : *Metaux. Corrosion, Industries*, 12, *469.*
8. L. E. Ivanovski, O. S. Potenev (1963) : *Tvetnîe metallî*, 36, *9*, 65.
9. B. Lustmann, F. Kerze (1955) : *The Metallurgy of zirconium*, New York, Toronto, London.
10. A. N. Ogarev, D. D. Frolov, N. T. Akşenov (1964) : *Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 9, *112*/350.
11. W. D. Manly, J. H. Coobs (1958) : Problème métallurgiques dans les systémes de fluorures fondus. *Second U.N.I. Conf. of Atom, Energy*, 4, 1990.

Lucrare primită la 28 iunie 1968.

ASUPRA UNOR FENOMENE DE STRUCTURĂ OBSERVATE LA ÎNCĂLZIREA ŞI RĂCIREA OŢETULUI OLC 45 ÎN INTERVALUL DE 800—1200 °C

A. DOMŞA, E. BICSAK, MIHAELA FILIPESCU

Institutul politehnic — Cluj

În urma cercetărilor făcute asupra oţelului OLC 45 se constată că creşterea grăunţilor de austenită este un proces discontinuu, prin salturi în anumite intervale de temperatură unde are loc recristalizarea structurii austenitice. Între salturi, granulaţia creşte puţin, prin migrări de graniţe sau coagulări locale de grăunţi.

Deoarece salturile de creştere ale granulaţiei structurii austenitice se situează în apropierea domeniilor de încălzire pentru tratamente termice şi prelucrări la cald, cunoaşterea temperaturilor de recristalizare pentru acest oţel ca şi pentru alte oţeluri poate fi de real folos, cu scopul de a se evita obţinerea structurilor grosolane cu proprietăţi mecanice slabe.

Prin observarea directă a structurii oţelurilor la încălzire în vid, se pun în evidenţă o serie de formaţiuni structurale legate de transformarea acestora [1], [2]. Astfel apare structura policristalină, datorită evaporării selective în vid a atomilor metalici din marginile grăunţilor. De asemenea modificările volumului specific al constituenţilor structurali în urma dilatărilor termice inegale sau datorită transformărilor alotropice, dau naştere la o serie de formaţiuni pe suprafaţa de studiu a probelor.

În lucrarea de faţă sînt cuprinse fenomenele observate în structura austenitică la încălzirea şi răcirea probelor de oţel carbon OLC 45, în domeniul de temperatură de 800—1 200 °C. Materialul a fost desoxidat la elaborare cu siliciu şi aluminiu şi a fost normalizat înaintea confecţionării probelor. Compoziţia chimică şi mărimea grăuntelui ereditar s-au încadrat în limitele standardizate pentru OLC 45.

Probele cu suprafaţa de studiu lustruită şi atacată cu nital 2%, au fost încălzite continuu, cu o viteză medie de 3 °C/min pînă la 1 200 °C, în vid de $5 \cdot 10^{-5}$ torr, fiind introduse în camera de încălzire Vacutherm a microscopului metalografic Reichert MeF. Răcirea probelor s-a realizat prin decuplarea încălzirii, viteza medie de răcire fiind de 20 °C/min.

Pentru urmărirea fenomenelor care au loc la încălzirea şi răcirea probelor, structura apărută a fost fotografiată din 20 °C în 20 °C, apoi filmată.

La încălzirea probelor pînă la temperatura de 750 °C nu s-a observat nici o modificare a structurii iniţiale perlito-feritice (*fig. 1 a*). În intervalul de temperatură de 750 °C—800 °C, a avut loc decolorarea grăunţilor de perlită şi apariţia grăunţilor de austenită, punîndu-se în evidenţă clar limitele structurii fine policristaline, fotografiate în cîmp întunecat (*fig. 1 b*).

Prin încălzirea în continuare a probelor s-a constatat, că pînă la temperatura de 880 °C granulaţia structurii austenitice s-a menţinut aproximativ constantă (*fig. 1 c*). În intervalul de temperatură de 880 °C—900 °C se observă creşterea bruscă a mărimii grăunţilor de austenită, punîndu-se în evidenţă limite noi de grăunţi. În timpul creşterii temperaturii cu 20 °C granulaţia structurii austenitice se măreşte cu patru punctaje ASTM (*fig. 1 d*). Limitele noilor grăunţi de austenită se formează independent de poziţia vechilor grăunţi, astfel că se poate considera că a avut loc recristalizarea structurii austenitice. În continuare, pînă la temperatura de 1 020 °C granulaţia structurii austenitice se modifică puţin (*fig. 1 e-1 h*). Se observă numai translaţia, migraţia limitelor de grăunţi fără să se modifice mărimea grăunţilor de austenită. La temperatura de 1 040 °C se observă un al doilea salt în creşterea granulaţiei structurii (*fig. 1 i*). Mai departe, pînă la 1 140 °C, limitele grăunţilor de austenită se menţin fixe, pentru ca să aibă loc un al treilea salt de creştere a mărimii grăunţilor în intervalul de temperatură 1 140—1 160 °C (*fig. 1 j-1k*). De la această temperatură structura apărută se menţine pînă la 1 200 °C. Se poate remarca că ultimele două salturi au mărit granulaţia structurii austenitice numai cu două-trei punctaje ASTM.

Din analiza seriei de microfotografii şi a filmelor cinematografice realizate cu încetinitorul, în timpul încălzirii probelor de OLC 45, se poate constata că creşterea mărimii grăunţilor de austenită nu este un proces continuu, cum rezultă din literatura de specialitate [3], ci un proces discontinuu, care are loc prin salturi în anumite intervale de temperatură, în care se remarcă recristalizarea structurii austenitice.

Printr-o serie de experienţe repetate în aceleaşi condiţii, cu diferite probe de OLC 45 din diferite şarje, s-a constatat că mecanismul de creştere a grăunţilor de austenită prin salturi este valabil. La toate probele cercetate pînă la 1 200 °C s-au identificat trei salturi în creşterea mărimii grăunţilor, la temperaturi sensibil egale, corespunzătoare recristalizării structurii austenitice.

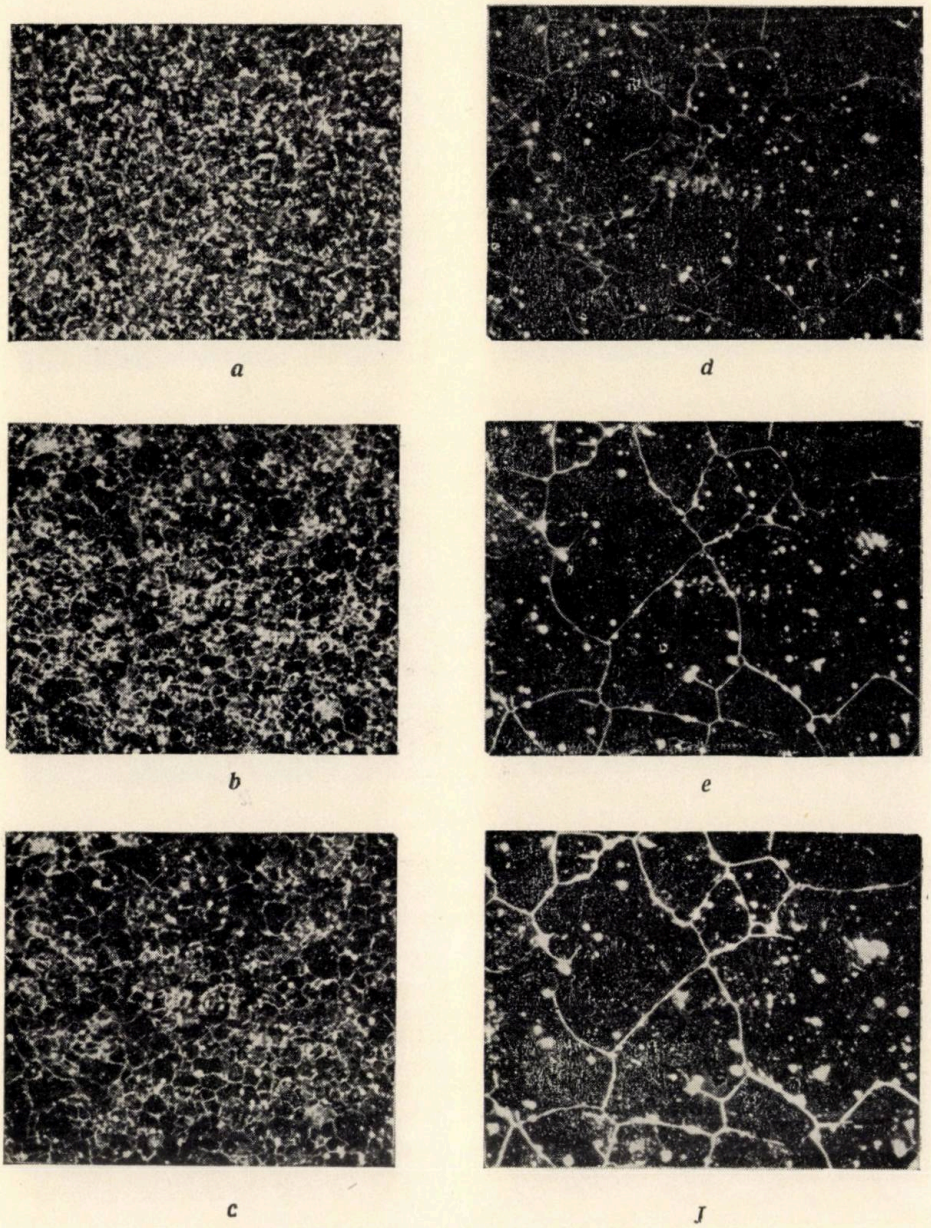
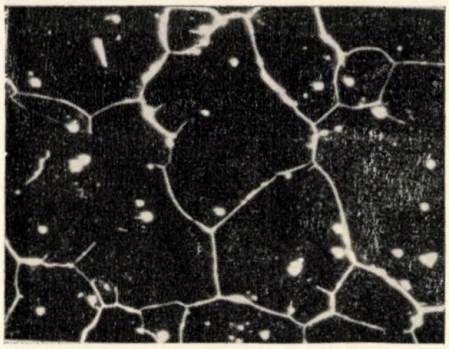
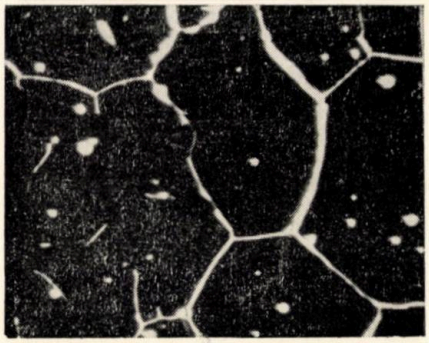


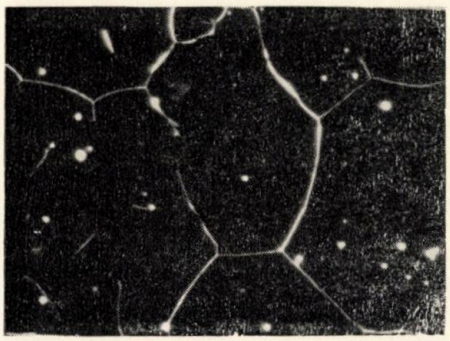
Fig. 1 Modificarea structurii unei probe de OLC 45 la încălzire pînă la 1 200 °C (200 : 1).) Structura inițială perlito-feritică la 20 °C (atac cu nital) ; *b*) Structura austenitică la 820 °C fotografiată în cîmp întunecat ; *c*) la 880 °C ; *d*) la 900 °C ; *e*) la 940 °C ; *f*) la 980 °C ;



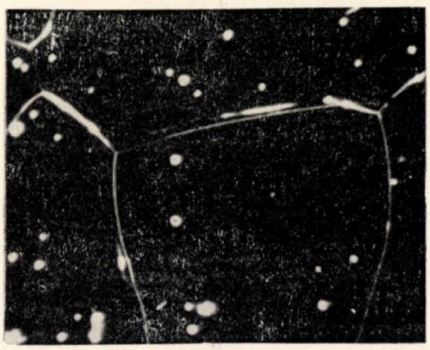
g



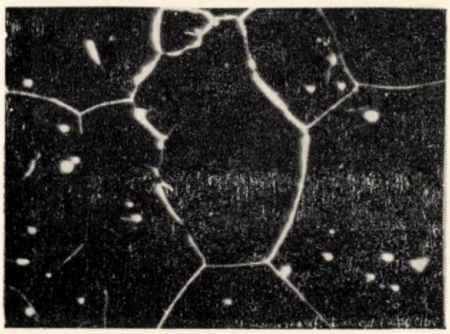
j



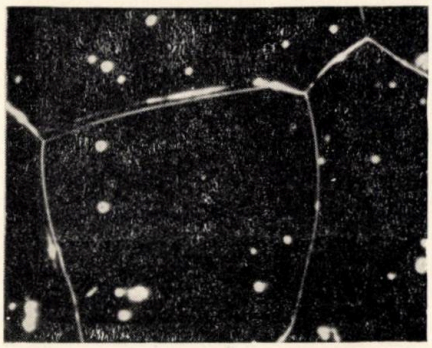
h



k



i



l

Fig. 1. Modificarea structurii unei probe de OLC 45 la încălzire pînă la 1 200 °C (200 : 1). *g*) la 1 020 °C ; *h*) la 1 040 °C ; *i*) la 1 100 °C ; *j*) la 1 140 °C ; *k*) la 1 160 °C ; *l*) la 1200 °C.

În *figura 2* este dată variaţia granulaţiei structurii austenitice a oţelului OLC 45, în funcţie de temperatură. Punctele marcate în diagramă reprezintă valorile medii ale mărimii grăunţilor la temperatura respectivă, determinate la o serie de 12 probe de OLC 45 din aceeaşi şarjă. Se poate constata că primul salt de creştere a mărimii grăunţilor de austenită se situează în apropierea domeniului de încălzire pentru tratamente termice, iar salturile următoare în domeniul de temperatură pentru prelucrarea la cald prin deformare plastică.

Analizînd structura grăunţilor de austenită, se observă că, în afară de limitele grăunţilor şi creşterea mărimii lor, se pun în evidenţă o serie de formaţiuni structurale, apărute datorită tensiunilor interne proprii grăunţilor de austenită. Astfel, *figura 3* prezintă macle şi planuri de alunecare apărute la suprafaţa unui grăunte austenitic la 1 100 °C. Incluziunile nemetalice şi limitele grăunţilor, împiedică de multe ori transmiterea dilatărilor termice, provocînd tensiuni interne în grăunţi. Aceste tensiuni din timpul încălzirii, dau naştere la formarea pe suprafaţa grăunţilor a unor denivelări ondulate microscopice (*fig. 4*). Denivelările apar de regulă în intervalul de temperatură 900—1 100 °C şi dispar la saltul de creştere a mărimii grăunţilor, adică după recristalizarea structurii austenitice. Se poate observa că denivelările ondulate nu se transmit grăunţilor vecini şi nu se continuă în macle, fapt care permite tragerea concluziei că direcţia formării ondulaţiilor este legată de orientarea reţelei cristaline.

La puteri mari de mărire, pe suprafaţa grăunţilor de austenită apar o serie de formaţiuni ondulate de dimensiuni mult mai mici decît cele prezentate, care nu sînt legate de existenţa incluziunilor nemetalice sau a limitelor de grăunţi (*fig. 5*). Cauzele formării acestor ondulaţii sînt probabil tensiunile intense de dilatare inegale, apărute datorită neomogenităţilor din interiorul grăunţilor de austenită. Se observă că tensiunile au deformat chiar şi incluziunile nemetalice, care urmăresc configuraţiile denivelărilor.

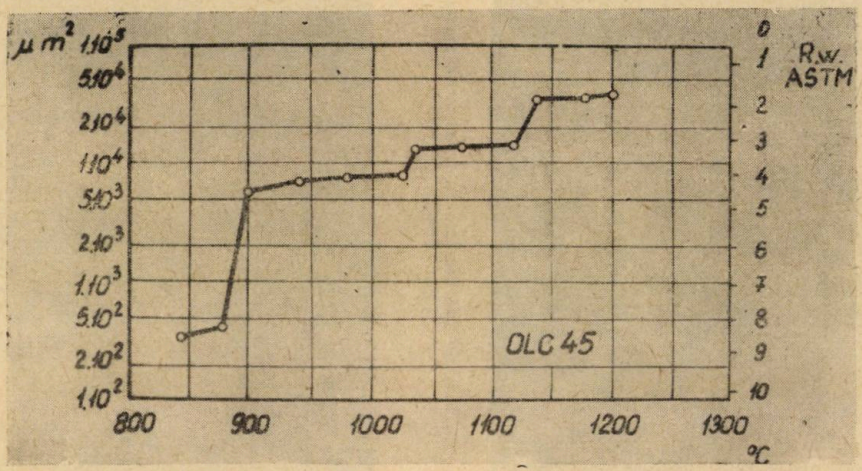


Fig. 2. Variaţia granulaţiei structurii austenitice la probe de OLC 45, în funcţie de temperatură.

Fig. 3. Maclele apărute într-un grăunte de austenită la 1 100 °C (1 000 : 1).

Fig. 4. Denivelări ondulate apărute în structura austenitică a unei probe de OLC 45, în intervalul de temperatură 1 060—1 140 °C (500 : 1).

Fig. 5. Denivelări ondulate puse în evidență pe suprafața unui grăunte de austenită la 1 100 °C (2 500 : 1).

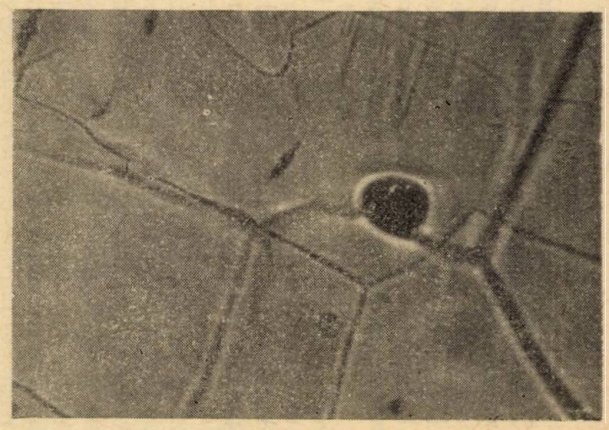
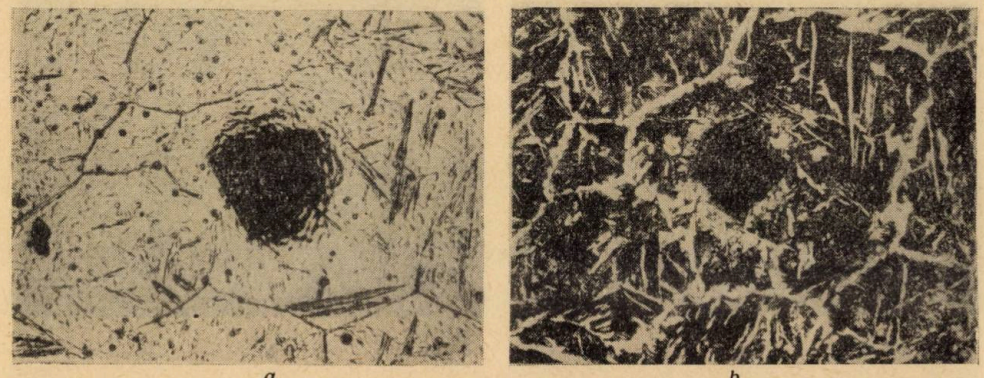


Fig. 6. Formarea noilor limite de grăunți de austenită la 1 160 °C, la o probă de OLC 45 (1 000 : 1).

Se consideră în general că incluziunile nemetalice şi diferitele faze greu fuzibile, separate la marginea grăunţilor de austenită, formează bariere în creşterea mărimii grăunţilor. Avînd în vedere că pînă la 1 200 °C se identifică trei salturi în creşterea granulaţiei, se poate considera că rolul de „barieră" al fazelor greu fuzibile este important numai la prima recristalizare, după care ele ajung în interiorul grăunţilor noi şi nu mai pot reţine creşterea lor în continuare. În *figura 6* este prezentat, cum prin recristalizarea austenitei, limitele noilor grăunţi nu mai trec prin incluziunea considerată, prin care au trecut limitele vechi. Deoarece prin recristalizarea austenitei, formaţiunile superficiale provocate de tensiunile interne dispar, se echilibrează şi tensiunile interne. Deci se poate considera că, principala cauză a creşterii mărimii grăunţilor prin salturi, este tensiunea internă din grăuntele de austenită [4]. Aceste tensiuni măresc energia internă în grăunţi pînă cînd se învinge barierele care stau în faţa formării unui grăunte mare cu reţea cristalină unică, din mai mulţi grăunţi mici cu reţele cristaline orientate diferit, avînd loc fenomenul de recristalizare.

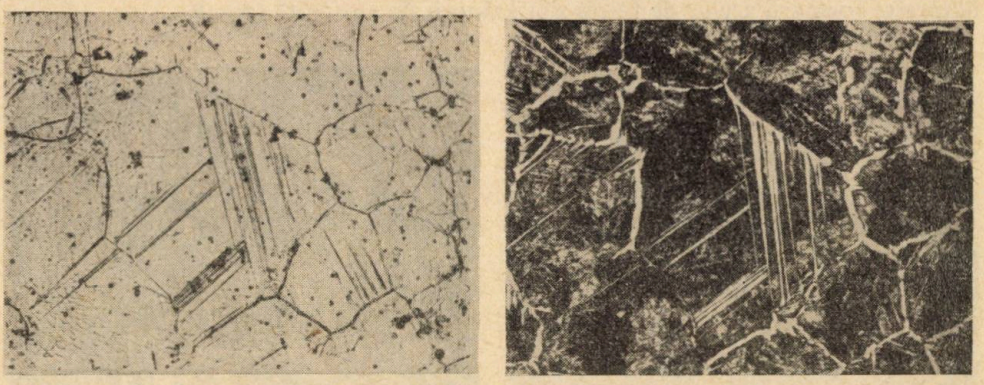
La răcirea probelor, limitele grăunţilor de austenită puse în evidenţă pe suprafaţa probelor la temperaturi ridicate, se păstrează pînă la temperatura ambiantă. Astfel, după scoaterea probelor din camera de încălzire, se poate compara structura austenitică cu structura perlito-feritică pusă în evidenţă după relustruirea şi atacarea probei. În *figura 7* este prezentat, cum limitele grăunţilor de austenită de la temperatura de 1 200 °C (a), au aceeaşi configuraţie cu reţeaua de ferită a structurii din interiorul probei (b). Prin răcirea probelor de oţel OLC 45, pe suprafaţa grăunţilor apar o serie de denivelări aciculare (*fig. 8*), care de asemenea se menţin pînă la temperatura ambiantă. Apariţia acelor la răcire însă, a fost observată numai la acele probe care au fost supraîncălzite la temperaturi mai mari de 1 100 °C. Prin îndepărtarea unui strat subţire de material de pe suprafaţa de studiu, se poate constata că apariţia acelor la răcire se datoreşte formării acelor de ferită din grăunţii de austenită (*fig. 9*).



a *b*

Fig. 7. Structura austenitică pusă în evidenţă prin evaporare selectivă pe suprafaţa probei la 1 200 °C (a) şi structura perlitoIferitică în adîncimea de 20 μm a probei de OLC 45 după răcire (b) (atac cu nital). Locul a fost marcat printr-o amprentă de microduritate (200 : 1).

Fig. 8. Denivelări aciculare apărute pe suprafaţa grăunţilor de austenită la răcire (1 000 : 1).



a *b*

Fig. 9. Denivelări aciculare la o probă de OLC 45, apărute la răcire de la 1 100 °C (a) şi acele de ferită puse în evidenţă prin atac cu nital în interiorul probei după îndepărtarea unui strat de 10 μm (b) de la suprafaţă (200 : 1).

BIBLIOGRAFIE

1. A. Domşa, E. Bicsak, M. Filipescu (1966) : Asupra corelaţiei între structura de interior şi de suprafaţă puse în evidenţă la încălzirea şi răcirea în vid şi în argon a oţelurilor carbon. *Buletinul ştiinţific*, I. P. Cluj, 113—123.
2. M. G. Lozinschi (1963) : Stroenie i svoistva metallov i splavov na vîsochih temperaturah. *Metallurghizdat*, Moscova.
3. A. Rose, W. Strassburg (1956) : Kinetik der Austenitbildung unlegierter und niederlegierter untereutektoidischer Stähle. *Archiv Eisenhüttenwesen*, **27**, 513—620.
4. F. Weinberg (1959) : Grain boundaries in metals. *Progress in Metal Physics*, **8**, Pergamon Press, N. Y.

Lucrare primită la 16 iunie 1968.

LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN CALCOGENURI DE LANTANIDE

A. ALOMAN

Institutul politehnic — Bucureşti

În lucrarea de faţă se analizează, pe baze cristalochimice, natura legăturilor interatomice în compuşii metalelor lantanide cu sulful, seleniul şi telurul.

O atenţie deosebită se acordă compuşilor cu formula Ln_2X_3 care cristalizează în sistemul cubic, tipul structural Th_3P_4. Pentru aceşti compuşi se stabileşte natura iono-covalentă a legăturii chimice, se analizează structura benzilor de energie şi în particular, pentru compusul La_2Te_3, se determină distanţele interatomice în celula cristalină elementară, se verifică criteriul semiconductibilităţii al lui Hulliger şi Mooser şi se propune schema configuraţiei electronice.

Pe baza determinării experimentale a variaţiei conductivităţii în funcţie de temperatură, s-a determinat banda de energie interzisă pentru materialele semiconductoare din sistemele La_2Te_3—La_3Te_4—La_2PbTe_4 şi Ce_2Te_3—Ce_3Te_4—Ce_2PbTe_4. Pentru aceste materiale banda interzisă variază între 0,7 şi 1,29 eV.

Majoritatea compuşilor anorganici semiconductori poate fi reprezentată cu ajutorul formulelor ionice obişnuite, în care este satisfăcută regula valenţei normale [1]. Aceasta nu înseamnă, însă că legătura chimică în aceşti compuşi este o legătură ionică pură.

În principiu, toate legăturile interatomice în semiconductorii anorganici sînt legături iono-covalente. Între aceste două tipuri de legături extreme există o trecere continuă. Gradul de ionicitate al legăturii depinde de diferenţa electronegativităţilor atomilor care formează compusul. Prin electronegativitate înţelegîndu-se capacitatea unui atom dintr-o moleculă de a atrage electroni. Pentru cea mai mare parte a compuşilor semiconductori anorganici diferenţa electronegativităţilor atomilor componenţi nu depăşeşte 1,5.

---

* Traducerea articolului este publicată în „Revue roumaine des sciences techniques — Série de métallurgie" nr. 1/1969.

Diferența dintre electronegativitățile elementelor calcogene din grupa a VI-a, sulf, selen, telur și ale elementelor lantanide din grupa a III-a a sistemului periodic variază în limitele 0,8—1,4. În consecință și ionicitatea compușilor formați din aceste elemente va varia în limite apreciabile.

Elementele lantanide aparțin grupei metalelor de tranziție cu nivele electronice interioare neocupate, fapt ce determină nu numai proprietățile lor în stare metalică dar și proprietățile compușilor pe care îi formează.

Compușii lantanidelor (Ln) cu elementele calcogene (X) trebuie să se caracterizeze prin suprapunerea diferitelor tipuri de legătură chimică, proporția cărora determină proprietățile fizice și chimice ale substanțelor.

În rețelele cristaline ale calcogenurilor de lantanide cu valori mici ale raportului numărului de atomi X/Ln apar proprietăți metalice, iar fazele în care numărul atomilor de calcogen este mai mare și permite chiar formarea legăturilor covalente între ei prezintă proprietăți semiconductoare.

La formarea compușilor lantanidelor cu nemetalele pot avea loc tranziții $f \rightarrow d$, care transformă lantanidele din elemente — *f* în elemente — *d*, ceea ce permite folosirea pentru ele a legităților formării legăturii chimice în compușii metalelor de tranziție — *d*.

Posibilitatea unei largi variații a caracterului legăturii chimice în compușii lantanidelor cu nemetalele, asigură posibilități corespunzătoare de variație a proprietăților fizice și chimice și obținerea unor compuși cu proprietăți dinainte stabilite. Sintetizarea, în particular, a unui număr mare de compuși cu un larg diapazon al proprietăților semiconductoare, fac din calcogenurile lantanidelor un prețios material atît pentru cercetări teoretice cît și pentru aplicații practice.

Date cu privire la diagramele de echilibru lantanid-calcogen sînt puține în literatură. Aceasta se datorește în special greutăților experimentale legate de temperaturile ridicate ale substanțelor ($\div$ 2 000 °C) și de agresivitatea lor față de materialele containerelor. Actualmente din cele 45 de diagrame posibile sînt în studiu următoarele 6 diagrame de echilibru : La—Te [2, 3], Nd—Te [4, 5, 6] Ce—S [7] (*fig. 1*), Pr—Se [8] (*fig. 2*), Er—Se [9], Er—Te [10].

Lantanidele formează cu sulful, seleniul și telurul mai mulți compuși. Datele diverșilor cercetători cu privire la natura compușilor nu concordă întotdeauna.

O parte din compușii lantanidelor cu elementele calcogene reprezintă faze de compoziție variabilă.

Sinteza calcogenurilor monofazice este dificilă nu numai din cauza fazelor de compoziție variabilă dar și din cauza intervalelor mici dintre domeniile monofazice ale diagramei de echilibru (*fig. 2*).

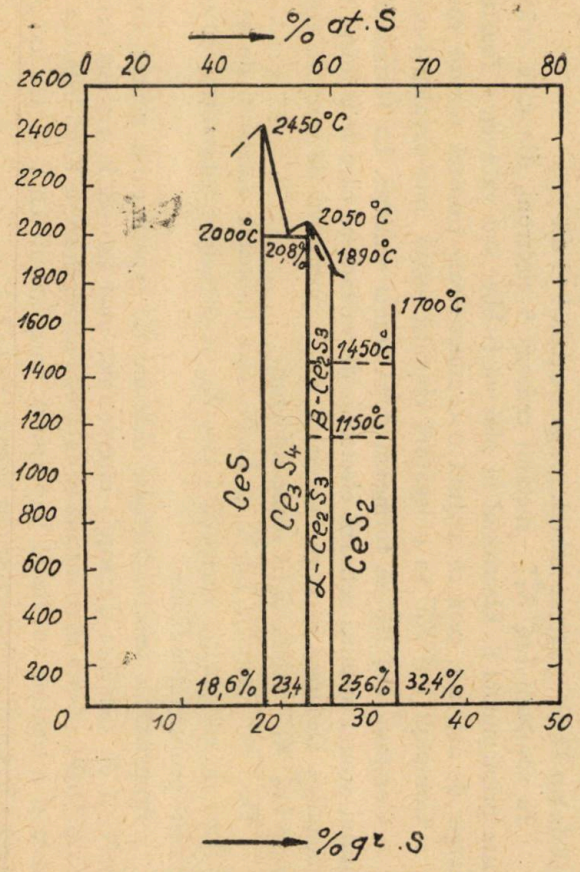


Fig. 1. Diagrama de echilibru Ce—S.

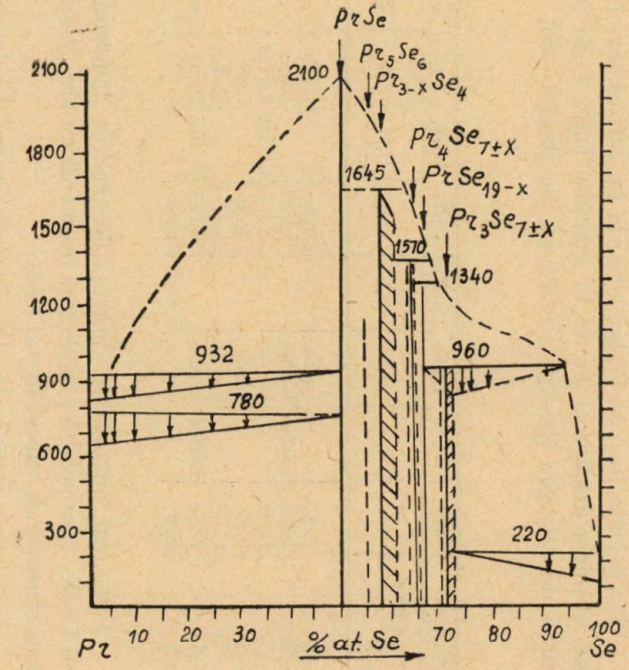


Fig. 2. Diagrama de echilibru Pr—Se.

Dacă luăm în considerare tipurile de calcogenuri întîlnite în diverse sisteme, obţinem următorul şir de 11 compuşi (*tab. 1*) în ordinea creşterii conţinutului de calcogen (pentru fiecare tip de compus sînt date cîteva exemple).

Tabela 1

Formula	LnX	Ln_5X_6	Ln_3X_4	Ln_5X_7	Ln_2X_3	Ln_4X_7	LnX_2	Ln_3X_7	Ln_2X_5	LnX_3	Ln_2X_7
X/Ln / Ln—X	1	1,2	1,33	1,4	1,5	1,75	2	2,33	2,5	3	3,5
La—S	LaS		La_3S_4		La_2S_3		LaS_2				La_2S_7
La—Se	LaSe	La_5Se_6	La_3Se_4		La_2Se_3		$LaSe_2$				
La—Te	LaTe		La_3Te_4		La_2Te_3	La_4Te_7	$LaTe_2$		La_2Te_5	$LaTe_3$	
Ce—S	CeS		Ce_3S_4		Ce_2S_3		CeS_2				
Ce—Te	CeTe		Ce_3Te_4		Ce_2Te_3		$CeTe_2$				
Pr—Se	PrSe	Pr_5Se_6	Pr_3Se_4		Pr_2Se_3	Pr_4Se_7	$PrSe_2$	Pr_3Se_7			
Er—S	ErS			Er_5S_7	Er_2S_3						

Cele mai importante dintre calcogenurile lantanidelor sînt compuşi de tipul Ln_2X_3 care posedă proprietăţi semiconductoare, temperaturi de topire ridicate şi tensiune de vapori în vid mică.

În cea mai mare parte din sistemele lantanid-calcogen studiate, între compuşii Ln_3X_4 şi Ln_2X_3 există domeniul fazei de compoziţie variabilă $Ln_{3-z}X_4$ (unde, $0 \leqslant z \leqslant 1/3$), care reprezintă o soluţie solidă lacunară cu structura cristalină de tip Th_3P_4 (singonie cubică, grupa spaţială $I\bar{4}3d$).

În compuşii $Ln_3^{3+}X_4^{2-}$ metalul cedează 9 electroni, din care calcogenul poate primi numai 8. Electronul în plus va fi liber sau va avea o foarte mică energie de activare, ceea ce asigură o conductivitate ridicată acestor compuşi.

Compuşii $Ln_3^{3+}X_4^{2-}$ au o legătură chimică mixtă iono-covalentă-metalică.

Compuşii $Ln_2^{3+}X_3^{2-}$ se formează după regula valenţei. La formarea compusului atomii metalici cedează electronii de valenţă pe care îi primesc atomii nemetalici. Deoarece în stare neexcitată nu au purtătorii de sarcină, compuşii de tip $Ln_2^{3+}X_3^{2-}$ trebuie să fie semiconductori.

Deci calcogenurile Ln_3X_4 şi Ln_2X_3 care limitează domeniul de existenţă al fazei de compoziţie variabilă $Ln_{3-z}X_4$, se deosebesc substanţial în ceea ce priveşte proprietăţile fizice.

Proprietăţile semiconductoare determinate experimental pentru compuşii Ln_2X_3 şi de asemenea distanţele interatomice mici Ln—X în reţeaua cristalină de tip Th_3P_4, permit să se susţină că în aceste calcogenuri pe lîngă legătura ionică există şi o legătură covalentă importantă. Între atomii Ln şi X are loc o rezonanţă a legăturilor chimice ionică şi covalentă [11].

Legătura covalentă în aceşti compuşi are probabil pe lîngă componenta Ln—X şi componenta X—X.

Calculul gradului de covalenţă al legăturii chimice, pe baza distanţelor interatomice experimentale şi a razelor ionice şi covalente după formula

$$\%_0 \text{ cov.} = \frac{r^x_{\text{ion.}} - r^x_{\text{exp.}}}{r^x_{\text{ion.}} - r^x_{\text{cov.}}} 100 \qquad (1)$$

arată că la trecerea de la sulfuri către seleniuri şi telururi, gradul de covalenţă creşte (de exemplu, pentru La_2S_3, La_2Se_3 şi La_2Te_3 creşte de la 25% pînă la 33% şi 46%), în urma măririi razei ionice a calcogenului 1,82 → 1,94 → 2,14 Å. În *tabela 2* sînt prezentate valorile diverselor categorii de raze atomice şi electronegativitatea pentru S, Se, Te, La, Ce şi Gd [12], [13].

Tabela 2

Element	La	Ce	Gd	S	Se	Te
Raza metalică, Å	1,82	1,82	1,8	1,27	1,40	1,60
Raza covalentă cristalină, Å	1,76	1,75	1,73	1,04	1,14	1,32
Raza covalentă normală, Å	1,69	1,65	1,62	1,04	1,17	1,41
Raza cristalină a cationilor, Å	3+ 1,04	3+:1,00 4+:0,93	3+ 0,94	4+:0,37 6+:0,30	4+:0,60 6+:0,42	4+:0,80 6+:0,58
Raza cristalină a anionilor, Å	+	—	—	2— 1,82	2— 1,94	2— 2,14
Raza ionică moleculară, Å	—	—	—	2— 1,62	2— 1,75	2— 2,19
Electronegativitatea	1,2	1,2	1,3	2,6	2,4	2,1

La trecerea de la elementele lantanide uşoare la cele grele, gradul de covalenţă creşte ca urmare a micşorării razei ionice a lantanidului. De exemplu, pentru La_2Se_3, Ce_2Se_3 şi Gd_2Se_3 se obţine un grad de covalenţă de 33%, 35,8% şi 40,5%, iar raza ionică a elementului lantanid se micşorează astfel: 1,04 → → 1,00 → 0,94 Å.

Mărirea razei ionice a calcogenului sau micşorarea razei ionice a lantanidului provoacă apropierea anionilor şi deci întărirea legăturilor X—X.

Gradul de covalenţă al legăturii X—X trebuie să crească cu mărirea raportului X/Ln, adică cu creşterea numărului de vacanţe în subreţeaua metalică. Această tendinţă se manifestă atît în domeniul Ln_3X_4—Ln_2X_3 cît şi la trecerea spre faze mai bogate în calcogen, de exemplu, LnX_2.

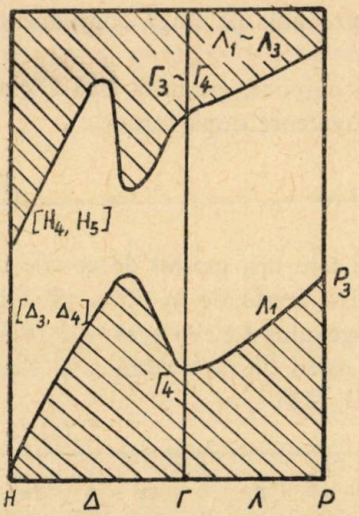


Fig. 3. Structura zonelor de energie a cristalelor de tip Th_3P_4.

În intervalul Ln_3X_4—Ln_2X_3 mărirea componentei covalente a legăturii chimice conduce la realizarea unei asimetrii a distribuţiei densităţii electronice, care pentru un anumit raport critic X/Ln provoacă formarea unei structuri a benzilor de energie caracteristice pentru substanţele semiconductoare.

Caracterul distribuţiei zonelor de energie şi structura lor sînt determinate de compoziţia chimică, natura forţelor de legătură interatomică şi tipul reţelei cristaline. Multe din proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor (electrice, termoelectrice, optice, fotoelectrice ş. a.) se explică prin particularităţile structurii zonelor de energie ale electronilor. De aceea, cunoaşterea acestor zone este strict necesară pentru elucidarea naturii fenomenelor ce au loc în substanţe.

Rezultatele cercetării experimentale a structurii zonare a calcogenurilor lantanidelor care cristalizează în reţeaua de tip Th_3P_4 [14], concordă cu calculele teoretice [15].

Karavaev [15] a studiat teoretic structura topologică a spectrului energetic al electronilor în cristale de tip Th_3P_4 şi a determinat legile de dispersie în punctele de la periferia zonelor Brillouin.

S-a reuşit să se cerceteze structura zonei de valenţă superioare şi a zonei de conducţie inferioare în punctele principale (Γ , H, P) şi pe liniile Γ—H şi Γ—P (*fig. 3*). Structura nu prea simplă a acestor zone se datoreşte reţelei cristaline complicate şi caracterului heterodesmic al legăturii chimice.

În analogie cu zonele de energie ale oxizilor elementelor de tranziţie 3 d, s-a propus un model calitativ al benzilor de energie în calcogenurile lantanidelor [16]. Banda de valenţă superioară ocupată este formată din nivelele 3 p (4 p, 5 p) ale ionilor de sulf (selen, telur), iar banda de conducţie inferioară constă din benzi 5 *d* şi 6 *s* separate sau suprapuse, obţinute din nivelele ionilor elementelor lantanide. În banda interzisă se găsesc nivelele locale 4 *f*, care nu se transformă în bandă din cauza slabei suprapuneri a funcţiilor de undă ale ionilor lantanidelor pentru stările 4 *f*.

Raza orbitalului 4 *f* este mică, astfel că funcţiile de undă 4 *f* sînt localizate în apropierea ionilor. Conductibilitatea în nivelele 4 *f* se poate complet neglija.

În cazul calcogenurilor de tipul $Ln_2^{3+}X_3^{2-}$, care respectă regula valenţei, banda de conducţie este neocupată (*fig. 4*) şi în lipsa impurităţilor active, la $T=0$ °K aceşti compuşi sînt izolatori cu banda interzisă ΔE_0.

Apariţia purtătorilor de sarcină în banda de conducţie la $T>0$ °K se poate datora, în principiu, atît activării termice a impurităţilor cît şi excitării

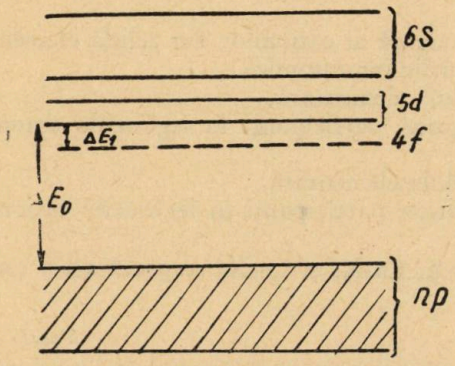


Fig. 4. Schema benzilor de energie pentru Ln_2X_3.

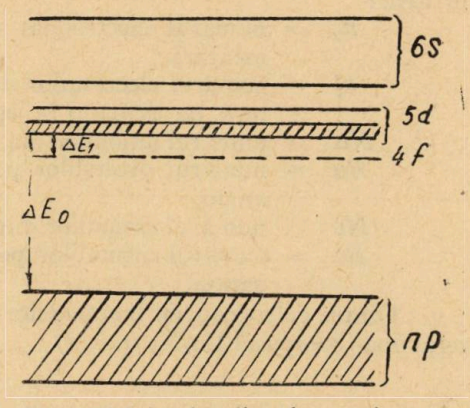


Fig. 5. Schema benzilor de energie pentru $Ln_3^{3+}X_4^{2-}$

termice a electronilor de pe nivelele 4 *f* cu energia de activare ΔE_1 (*fig. 4*). În acest sens, electronii de pe nivelele 4 *f* pot juca un rol activ în fenomenele de transport din compuşi $Ln_2^{3+}X_3^{2-}$ [17]—[20].

Trebuie remarcat însă, că de pe nivele — 4 *f*, probabil, nu se poate activa mai mult de un electron, ceea ce se confirmă prin măsurători de susceptibilitate magnetică a lantanidelor la temperaturi ridicate [21].

Pentru compuşii $Ln_2^{3+}X_3^{2-}$ schema zonelor de energie se poate reprezenta ca în *figura 5*. În aceşti compuşi există un exces de un electron pe unitate de formulă, care se găseşte în zona de conducţie 5 *d* (sau în 5 *d* şi 6 *s* suprapuse).

Aceşti electroni asigură componenta metalică pentru legătura chimică şi pentru conductibilitate. Pînă la temperaturi foarte ridicate, se poate neglija aportul în fenomenele de transport a tranziţiilor *p*—*d* sau *p*—*s*. De asemenea se poate neglija participarea electronilor de pe nivelele locale 4 *f*.

La trecerea de la elementele lantanide uşoare la cele grele, se observă micşorarea benzii interzise a calcogenurilor din cauza lărgirii zonelor 5 *d* şi *np*, condiţionate de micşorarea distanţelor interatomice Ln—Ln şi X—X.

La trecerea de la sulfuri la seleniuri şi telururi se observă micşorarea benzii interzise şi lărgirea zonei de valenţă, provocate de poziţia energetică superioară a benzii 5 *p* a telurului, în comparaţie cu banda 4 *p* a seleniului şi 3 *p* a sulfului şi de creşterea suprapunerii funcţiilor de unda *p* ale ionilor nemetalici şi corespunzător îngustarea benzii de conducţie.

Hulliger şi Mooser [22], pe baza teoriei valenţei, au stabilit o formulă care guvernează compoziţia chimică a materialelor semiconductoare, aşa-numitul criteriu de semiconductibilitate. În forma ei generală această formulă se prezintă astfel :

$$\frac{n_a+n'_c-N_cB_c}{Na}+Ba=8 \qquad (2)$$

în care :

n_a = numărul electronilor de valenţă ai anionilor din celula elementară,

n'_c = numărul electronilor de valenţă ai cationilor din celula elementară, participanţi în legăturile interatomice,

Na = numărul anionilor din celula elementară,

Ba = numărul orbitalilor pe anion participanţi în legăturile anion-anion,

Nc = numărul cationilor din celula elementară,

Bc = numărul orbitalilor pe cation participanţi în legăturile cation-cation.

Dintre calcogenurile lantanidelor LnX, Ln_3X_4 şi Ln_2X_3 respectă acest criteriu doar compusul Ln_2X_3 (*tab. 3*).

Tabela 3

Formula	Structura	Z	na	n'c	Na	Ba	Nc	Bc	k
LnX	cubică, NaCl	4	24	12	4	0	4	0	9
Ln_3X_4	cubică, Th_3P_4	4	96	36	16	0	12	0	8,25
Ln_2X_3	cubică, Th_3P_4	4	72	24	12	0	8	0	8

$k = \frac{na + n'c - NcBc}{Na} + Ba$; Z = numărul unităţilor de formulă în celula elementară.

Formula lui Hulliger şi Mooser poate fi aplicată numai dacă este cunoscut tipul reţelei cristaline, coordinaţia atomilor şi distanţele interatomice. De exemplu, pentru telurura de lantan La_2Te_3, datele cu privire la structură, care prezintă interes, sînt prezentate în *tabela 4*.

Tabela 4

Formula	NC La	NC Te	$d_{La-Te}=0{,}346\ a_0$			$d_{Te-Te}=0{,}372\ a_0$			$d_{La-La}=0{,}467\ a_0$			
			d_{exp}	$\Sigma r_{cov.}$	$\Sigma r_{ion.}$	$\Sigma d_{exp.}$	$\Sigma r_{cov.}$	$\Sigma r_{ion.}$	d_{exp}	$\Sigma r_{met.}$	$\Sigma r_{cov.}$	$\Sigma r_{ion.}$
La_2Te_3	8	6	3,33	3,08	3,18	3,58	2,46	4,28	4,50	3,74	3,52	2,08

În reţeaua de tip Th_3P_4, [23] fiecare atom metalic este înconjurat de 8 atomi nemetalici ($NC=8$), iar fiecare atom nemetalic este înconjurat de 6 atomi metalici ($NC=6$). După cum reiese din *tabela 4*, dintre legăturile interatomice La—Te, Te—Te şi La—La legătură chimică principală este La—Te pentru care distanţa interatomică este cea mai mică 0,346 a_0.

Pe baza determinării roentgenografice a parametrului reţelei cristaline [24] s-au calculat distanţele interatomice experimentale d_{exp} şi s-au comparat cu suma razelor atomice. Din această comparaţie se pot trage următoarele concluzii :

a) Legătura interatomică La—Te este iono-covalentă. Distanţa interatomică experimentală (3,33 Å) este mai mare decît suma razelor covalente (3,08 Å) şi suma razelor ionice (3,18 Å) deoarece numărul de coordinaţie este diferit. Razele covalente se dau pentru cifra de coordinaţie 4, razele ionice pentru cifra de coordinaţie 6, iar în cazul compusului La_2Te_3, NC=8 şi 6. Creşterea numărului de coordinaţie a condus la mărirea distanţelor interatomice.

b) Distanţa interatomică experimentală Te—Te (3,58 Å) este substanţial mai mare decît suma razelor covalente (2,64 Å) şi deci chiar dacă ar exista o slabă interacţiune Te—Te care ar duce la apariţia unei componente covalente a legăturii chimice, aceasta trebuie să fie foarte mică.

c) Interacţiunea dintre atomii metalici La—La poate fi neglijată, deoarece atomii de lantan se găsesc unul faţă de altul la distanţe considerabil mai mari decît suma razelor atomice.

Dudkin [25] studiind compuşii metalelor de tranziţie cu elementele din grupele IV—VII ale sistemului periodic, a stabilit că la o valoare a parametrului $\Delta \geqslant 14{,}5\%$,

$$\Delta\% = \frac{d_{M-M} - 2r_M}{d_{M-M}} 100 \qquad (3)$$

electronii de valenţă ai metalului de tranziţie ocupă stări energetice discrete. După cum se vede din relaţia (3) parametrul Δ reprezintă diferenţa relativă dintre distanţa interatomică $M—M$ în reţeaua cristalină a compusului dat şi dublul razei metalice a elementului de tranziţie considerat.

În compusul La_2Te_3 care cristalizează în reţeaua de tip Th_3P_4, $d_{La-La} = 4{,}50$ Å iar $r_{La} = 1{,}87$ Å şi rezultă $\Delta = 16{,}88\%$.

Deci, în compusul La_2Te_3 nu are loc suprapunerea orbitelor electronilor de valenţă ai atomilor de lantan cu formarea unor benzi de energie incomplet ocupate şi dacă se îndeplinesc condiţiile de formare a legăturilor covalente La—Te, acest compus trebuie să fie semiconductor.

Pentru a demonstra că legătura interatomică La—Te este parţial covalentă trebuie să pornim de la caracteristicile reţelei cristaline de tip Th_3P_4.

Unii autori consideră că structura de tip Th_3P_4 este constituită din tetraedrii [26]. Atomii nemetalici formează lanţuri de tetraedrii mari şi mici.

Cei 8 atomi nemetalici din jurul unui atom metalic se poate considera că sînt repartizaţi în vîrfurile a doi tetraedrii unul mare şi unul mic. În mijlocul fiecărui tetraedru mare se găseşte un atom metalic, iar tetraedrul mic rămîne neocupat. Carter [26] ajunge la concluzia că însăşi existenţa structurii de tip Th_3P_4 se datoreşte posibilităţii metalelor de tranziţie de a participa concomitent în două configuraţii de legături tetraedrice. Aceste legături, Th—8 P (respectiv, Ln—8X) vor fi în orice caz parţial covalente. Posibilitatea formării unor astfel de structuri e probabil legată de participarea electronilor de pe nivelele interioare — f sau — d (în cazul lantanidelor electronii — d — putînd fi obţinuţi în urma tranziţiilor $f \rightarrow d$).

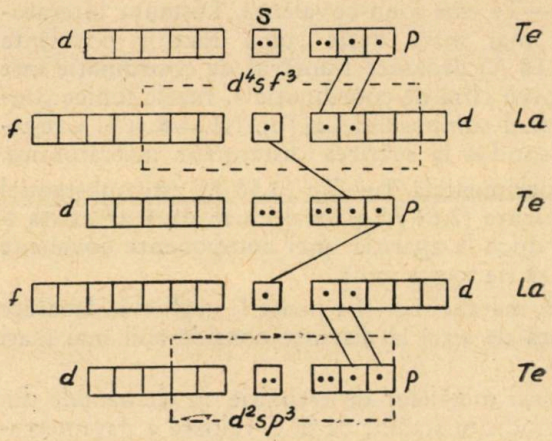


Fig. 6. Configuraţia electronică a compusului La_2Te_3.

Componenta covalentă a legăturii interatomice Ln—X, probabil, este condiţionată de hibridizarea electronilor 5 *d* şi 6 *s* ai atomilor de lantanide şi a electronilor *np* ai atomilor calcogeni.

În lucrarea de faţă propunem pentru configuraţia electronică a compusului La_2Te_3 schema prezentată în *figura 6*.

În atomii de lantan şi telur electronii de pe ultimile nivele se prezintă astfel : La—4 f^0 5 d^1 6 s^2 (6 s^2 |↑↓| 5 d^1 |↑|□|□|□|□|), Te—5 s^2 5 p^4 5 d^0 (5 s^2 |↑↓| 5 p^4 |↑↓|↑|↑|). După cum se vede în *figura 6*, legătura dintre atomii de La şi Te se realizează prin legături hibride d^2s (pentru La) şi p^2 (pentru Te). Luînd în considerare că în reţeaua cristalină de tip Th_3P_4 fiecare atom de La este înconjurat de 8 atomi de Te, iar fiecare atom de Te este înconjurat de 6 atomi de La, legăturile d^2s şi p^2 vor trebui să se redistribuie intrînd în rezonanţă pentru 8 respectiv 6 poziţii, folosind în acest scop orbitele vacante *f* şi *d* ale atomilor de lantan şi orbitele vacante *d* ale atomilor de telur.

Pentru cifra de coordinaţie 8, în general sînt posibile următoarele combinaţii ale orbitelor electronice ale atomului central pentru formarea legăturilor covalente hibride [27—29] : d^4sp^3, d^5p^3, d^5sp^2, d^4sf^3, d^5f^3, d^3fsp^3, d^3f^4s. Dar combinaţiile posibile depind de repartizarea în spaţiu a legăturilor şi deci de simetria poliedrului de coordinaţie. Fiecare din combinaţiile prezentate mai sus sînt caracteristice pentru o anumită simetrie a poliedrului de coordinaţie. Poliedrul de coordinaţie din jurul atomului de lantan, în structura de tip Th_3P_4, reprezintă un dodecaedru deformat [23]. Atunci, singura combinaţie posibilă a orbitelor *s*, *d* şi *f* ale lantanului pentru a asigura legăturile covalente hibride La—8 Te orientate în spaţiu spre vîrfurile unui dodecaedru este d^4sf^3.

Pentru cifra de coordinaţie 6, în general sînt posibile următoarele combinaţii ale orbitelor electronice : d^2sp^3, d^4sp, d^5p, d^3p^3, d^2sf^3, d^3f^3. Poliedrul de coordinaţie din jurul atomului de telur reprezintă un octaedru deformat. Re-

zultă că singura combinaţie posibilă a orbitelor *s*, *p* şi *d* ale telurului pentru a asigura legături covalente hibride Te—6La, orientate în spaţiu spre vîrfurile unui octaedru, este d^2sp^3.

Întrucît compuşii cu participarea metalelor de tranziţie reprezintă un domeniu nou şi de perspectivă în tehnica materialelor semiconductoare folosite în lucru la temperaturi ridicate, punerea la punct a sintezei şi studierea proprietăţilor lor este o problemă actuală de interes practic şi ştiinţific.

Un deosebit interes prezintă cercetarea calcogenurilor de lantanide şi a soluţiilor solide ce se pot forma pe baza acestor compuşi. Cercetările noastre s-au îndreptat asupra soluţiilor solide din domeniul Ln_2Te_3—Ln_3Te_4—Ln_2PbTe_4 (Ln=La, Ce). Materialele studiate din acest domeniu, care cristalizează în reţeaua de tip Th_3P_4 [23] sînt prezentate în *figura 7*. Triunghiul de concentraţie este construit pe baza formulei $(Ln_y\ Pb_x)_3Te_4$.

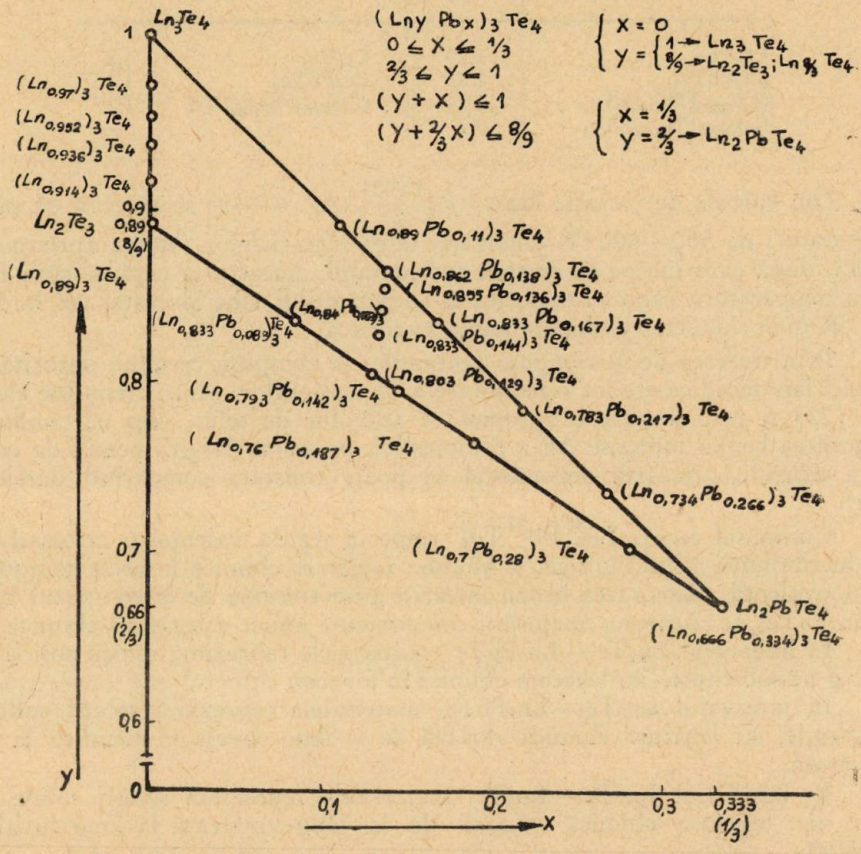


Fig. 7. Materialele studiate în domeniul Ln_2Te_3—Ln_3Te_4—Ln_2PbTe_4.

Utilizînd determinarea experimentală a variației conductivității în funcție de temperatură, s-au construit graficile $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ (*fig. 8—14*) pentru cîteva materiale caracteristice din domeniul studiat. Aceste grafice permit ca din panta curbelor să se calculeze banda de energie interzisă pentru materialele semiconductoare cercetate, pe baza relației

$$\Delta E = 2{,}3\,)2 \cdot 10^3 \cdot 2K\left(\frac{\log \sigma_0 - \log \sigma}{1\,000/T}\right). \qquad (4)$$

În *tabela 5* sînt prezentate valorile benzilor de energie interzisă pentru materialele studiate.

Tabela 5

Material	ΔE eV	Material	ΔE eV
La_2Te_3	1,29	Ce_2Te_3	1,2
La_2PbTe_4	1,23	Ce_2PbTe_4	1,16
$(La_{0,803}Pb_{0,129})_3Te_4$	1,24	$(Ce_{0,803}Pb_{0,129})\,Te_4$	1,17
$(La_{0,862}Pb_{0,138})_3Te_4$	0,7	—	—

Din curbele de variație $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ (*fig. 8—14*) se observă că pînă la temperaturi de 550—600 °K conductivitatea materialelor rămîne aproape constantă, după care începe să crească considerabil. Aceasta se explică prin faptul că la temperatura camerei majoritatea impurităților sînt ionizate, iar la 550—600 °K intervine semiconductibilitatea intrinsecă.

Prin trecerea de la compușii lantanului la compușii ceriului, datorită contracției lantanoidice are loc o micșorare a dimensiunilor celulei cristaline elementare [23] și prin urmare o apropiere a atomilor de telur, ceea ce conduce la micșorarea benzii interzise ΔE a compusului, pe seama lărgirii benzii de energie *5p* a telurului. Această dependență se poate constata comparînd datele din *tabela 5*.

Compusul ternar $Ln_2^{3+}Pb^{2+}Te_4^{2-}$ respectă regula valenței și criteriul semiconductibilității al lui Hulliger și Mooser. Legătura chimică în acest compus este iono-covalentă. Micșorarea benzii interzise prin trecerea de la compusul Ln_2Te_3 la Ln_2PbTe_4, se datorește micșorării componentei ionice a legăturii chimice.

În intervalul Ln_2Te_3—Ln_2PbTe_4, materialele reprezintă soluții solide lacunare și de substituție, iar legătura chimică în tot acest interval este iono-covalentă.

În intervalul Ln_3Te_4—Ln_2PbTe_4 materialele reprezintă soluții solide de substituție, iar legătura chimică variază de la iono-covalentă-metalică la iono-covalentă.

În intervalul Ln_2Te_3—Ln_3Te_4 materialele reprezintă soluții solide lacunare, iar legătura chimică variază de la iono-covalentă la iono-covalentă-metalică.

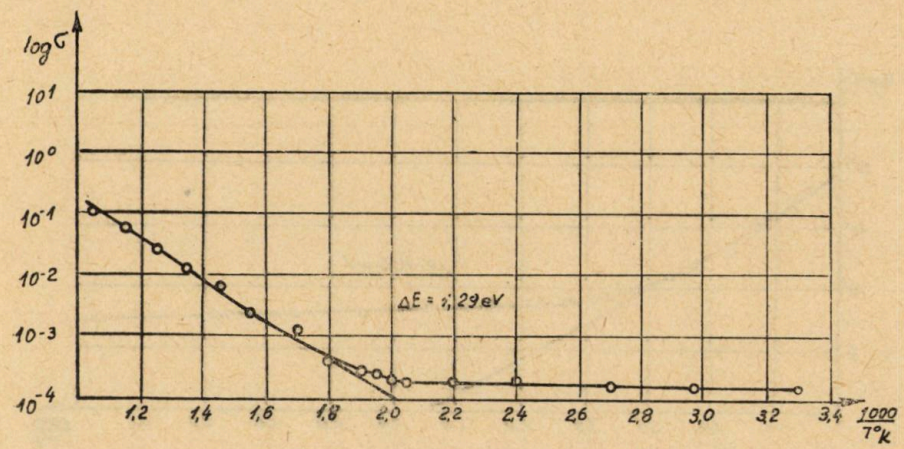


Fig. 8. Variația $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru La_2Te_3.

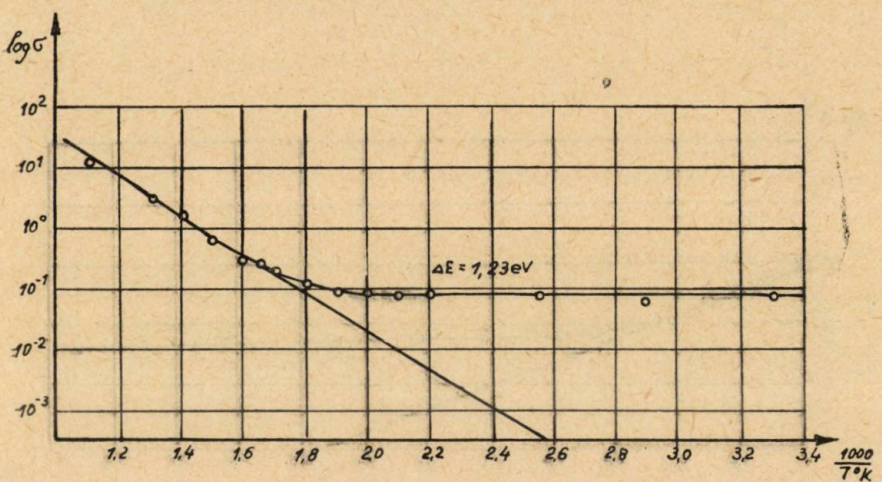


Fig. 9. Variația $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru La_2PbTe_4.

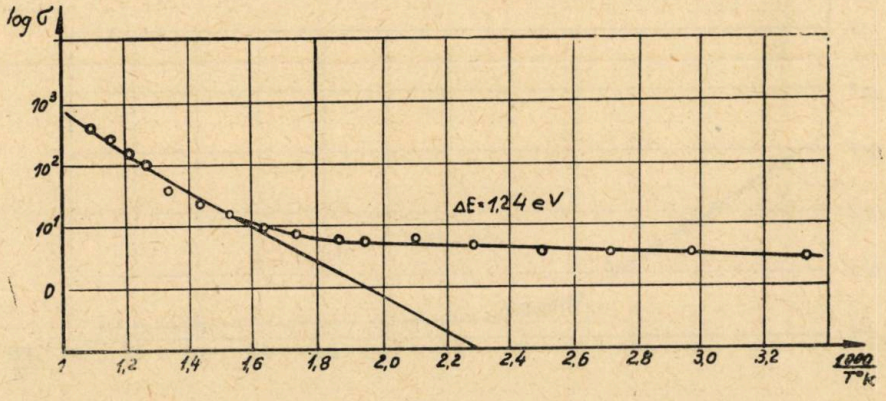


Fig. 10. Variaţia $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru $(La_{0,803}Pb_{0,129})_3Te_4$.

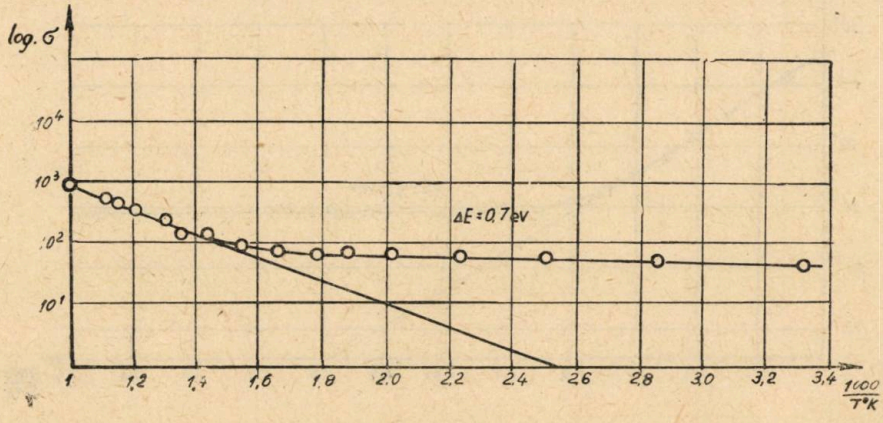


Fig. 11. Variaţia $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru $(La_{0,862}Pb_{0,138})_3Te_4$.

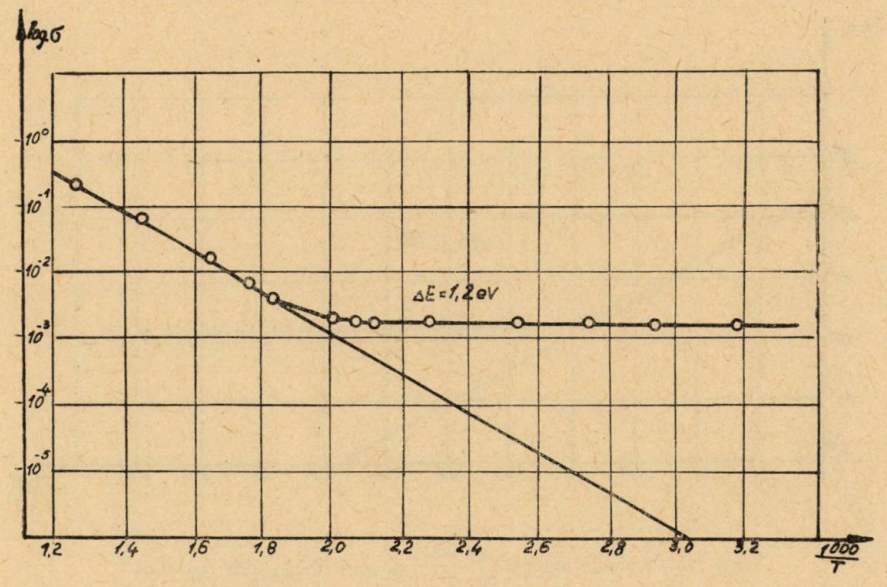


Fig. 12. Variația $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru Ce_2Te_3.

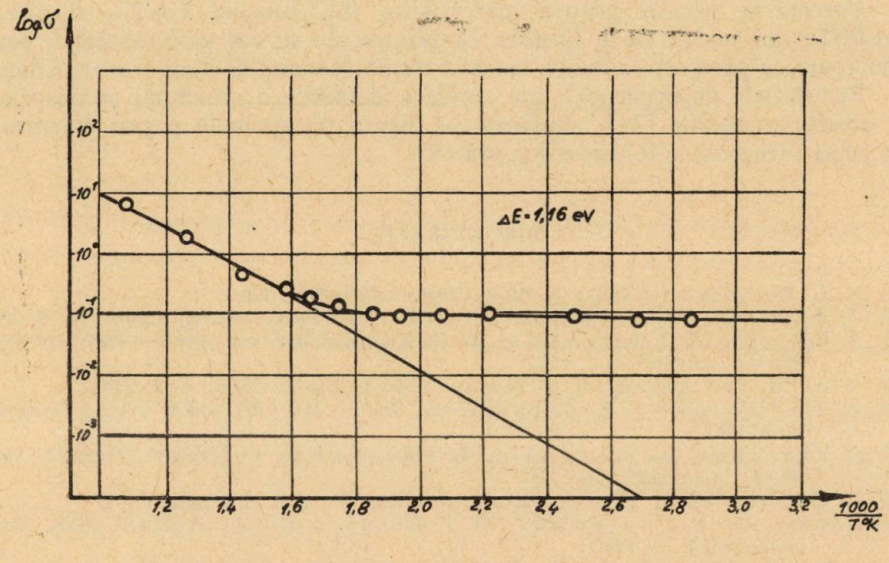


Fig. 13. Variația $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru Ce_2PbTe_4.

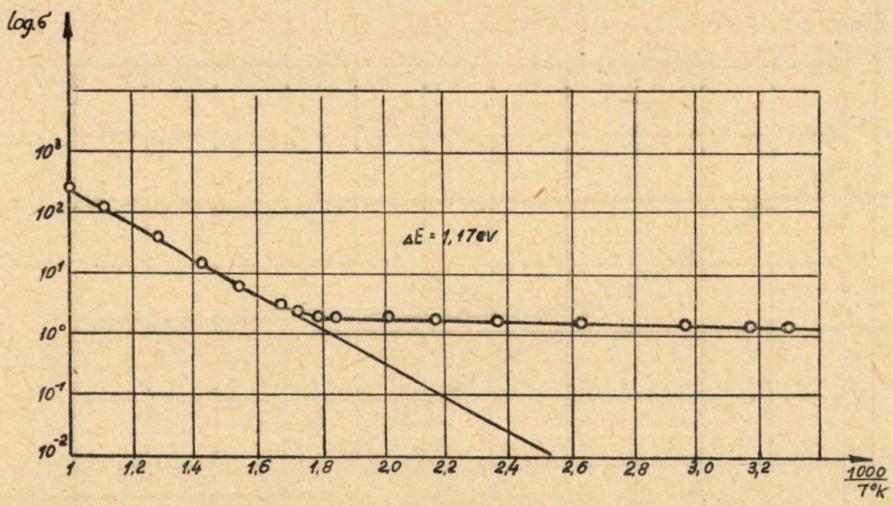


Fig. 14. Variația $\log \sigma = f\left(\frac{1\,000}{T}\right)$ pentru $(Ce_{0,803}Pb_{29})_3Te_4$.

În interiorul triunghiului Ln_2Te_3—Ln_3Te_4—Ln_2PbTe_4 materialele reprezintă soluții solide lacunare și de substituție, cu legătura chimică mixtă.

Cercetările noastre asupra materialelor din sistemul Ln_2Te_3—Ln_3Te_4—Ln_2PbTe_4 au pornit de la ipoteza că printre ele se vor găsi materiale semiconductoare cu perspectivă de utilizare în termoelemente de temperaturi ridicate.

Rezultatele experimentale ale studierii detailate a structurii și proprietăților acestor materiale [24], confirmă pe deplin previziunile și pot constitui o bază pentru trecerea la folosirea lor practică.

BIBLIOGRAFIE

1. C. H. L. Goodman (1958) : *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, *4*, 305.
2. T. H. Ramsey, H. Steinfink, E. J. Weiss (1965) : *Inorg. Chem.*, **4**, *8*, 1154.
3. A. A. Eliseev, E. I. Iarembaș, V. G. Kuznețov ș.a. (1965) : *Izv. AN SSSR, Neorg. materiali*, **1**, *7*, 1027.
4. W. Lin, H. Steinfink, E. J. Weiss (1965) : *Inorg. Chem.*, **4**, *6*, 877.
5. N. H. Abrikosov, V. Ș. Zargorian (1965) : *Izv. AN SSSR, Neorg. materiali*, **1**, *9*, 1462.
6. K. A. Zincenko, N. P. Lujnaia, E. I. Iarembaș ș.a. (1966) : *Izv. AN SSSR, Neorg. materiali*, **2**, *10*, 1747.
7. K. A. Gschneidner (1961) : *Rare earth alloys.* D. Van Nostrand, N. Y.
8. V. I. Kalitin, E. I. Iarembaș, N. P. Lujnaia (1966) : *Izv. AN SSSR, Neorg. materiali*, **2**, *11*, 1930.
9. D. J. Haase, H. Steinfink, E. J. Weiss (1965) : *Inorg. Chem.*, **4**, *4*, 538.
10. D. J. Haase, H. Steinfink, E. J. Weiss (1965) : *Inorg. Chem.*, **4**, *4*, 541.
11. G. Welker, (1954) : *Physica*, **20**, 893.

12. S. S. Baţanov (1962) : *Electrootriţatelnosti elementov i himiceskaia sviazi.* Izd. AN SSSR.
13. S. S. Baţanov (1962) : *JSH*, **3**, *5*, 616.
14. M. Cutler, R. L. Fitzpatrick, J. F. Leavy (1963) : *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, *2*, 319.
15. G. F. Karavaev, N. V. Kudriavţeva, V. A. Cialdîşev (1962) : *FTT*, 4, *12*, 3471.
16. V. P. Juze, A. V. Golubkov, E. V. Gonciarova ş.a. (1964) : *F.T.T.*, **6**, *1*, 257.
17. V. P. Juze, A. V. Golubkov, E. V. Gonciarova ş.a. (1964) : *F.T.T.*, **6**, *1*, 268.
18. G. V. Laşkarev, E. M. Dudnik, I. B. Paderno (1966) : *Himiceskaia sviazi v poluprovodnikah i termodinamika*, 291, Minsk.
19. G. V. Laşkarev, I. B. Paderno (1965) : *Izv. AN SSSR, Neorg. materiali*, **1**, *10*, 1791.
20. V. I. Marcenko, G. V. Samsonov (1965) : Himiceskaia sviazi v poluprovodnikah i tverdîh telah, p. 216, Minsk.
21. V. A. Oboloncik, G. V. Laşkarev (1966) : Selenidî i telluridî rzm i aktinoidov, Kiev.
22. F. Hulliger, E. Mooser (1965) : Progress in solid state chemistry. vol. 2, p. 330, Pergamon Press, Oxford.
23. A. Aloman, (1968) : Studii şi cercetări de metalurgie, **13**, *2*, 235.
24. A. Aloman (1967) : Obţinerea şi studierea soluţiilor solide pe bază de telururi de lantan şi ceriu. Dizertaţie. Institutul oţelului şi aliajelor. Moscova.
25. L. D. Dudkin (1959) : *DAN SSSR*, **6**, 127.
26. F. L. Carter, R. C. Miller, F. M. Ryan (1961) : *AEC*, **1**, *1*, 165.
27. G. E. Kimball (1940) : *J. Chem. Phys.* **8**, 188.
28. J. C. Eisenstein (1956) : *J. Chem. Phys.*, **25**, 142.
29. Z. Z. Hugus (1952) : *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1076.

Lucrare primită la 2 octombrie 1968.

STABILIREA CONDIȚIILOR TEHNOLOGICE LA REVENIREA OȚELURILOR ALIATE DE ÎMBUNĂTĂȚIRE

N. POPESCU

Institutul politehnic — București

Se prezintă forma generalizată a ecuațiilor parametrice utilizate la determinarea temperaturilor de încălzire și a duratelor de revenire la oțelurile de îmbunătățire. Pornind de la interpretarea fenomenologică, în sensul împărțirii procesului de înmuiere în două etape distincte : înmuierea termică și înmuierea izotermă, se fac experimentări pentru a se deduce valorile constantelor, care intervin în calculul gradului de înmuiere. Constantele respective depind de microstructura inițială și temperatura de revenire în intervalul de precipitare și coalescență. În continuare se construiește o nomogramă cu ajutorul căreia se poate determina unul din cei patru parametri : temperatură, durată, duritate inițială și duritate finală, care intervin în stabilirea gradului de înmuiere la revenirea în intervalul în care se obțin structuri de tip sorbitic la oțelul cercetat (450—670 °C).

CONSIDERAȚII TEORETICE

Problema stabilirii regimului de revenire la piesele din oțel călite, se reduce, în esență, la stabilirea temperaturii și duratei de revenire. Asocierea acestor parametri trebuie astfel realizată, încît să se obțină o anumită duritate în stare revenită. Cunoscînd că între duritatea unui oțel în stare îmbunătățită, și alte caracteristici de rezistență — σ_r, σ_c, σ_{-1} — există anumite corelații, practic dovedite și verificate în cazul oțelurilor carbon și slab aliate de îmbunătățire, determinarea durității se dovedește a fi nu numai o metodă simplă de control dar și suficient de sigură din punct de vedere al rezultatelor revenirii.

Dificultățile care apar în momentul în care se stabilesc parametrii tehnologici ai revenirii — temperatură, durată — se datoresc faptului că obținerea unei anumite durități după revenire este condiționată de un număr mare de factori. Acești factori pot fi împărțiți în trei categorii : factori care depind de calitatea metalurgică a oțelului (compoziție chimică — conținut în carbon, natura, numărul și conținutul elementelor de aliere — și călibilitate, microstruc-

tură şi duritate în stare călită), factori dependenţi de piesa supusă revenirii (grosime) şi factori dependenţi de utilaj (capacitatea de încălzire a cuptorului folosit, uniformitatea de temperatură în spaţiul de lucru).

În literatura de specialitate se dau diferite metode de stabilire a parametrilor revenirii, care au însă, aplicabilitate limitată din cauza limitării condiţiilor iniţiale (înainte de revenire).

Astfel, este binecunoscută metoda „parametrică" propusă de Hollomon şi Jaffe [1], care au stabilit că duritatea după revenire (H_r), temperatura de revenire (T) şi durata revenirii (t) sînt legate prin relaţia generală :

$$H_r = f\,[T(c + \lg t)]. \tag{1}$$

în care c este o constantă. Pentru oţelurile nealiate şi slab aliate la care se poate lua $c = 18$, această relaţie capătă forma particulară [2] :

$$H_r = H_c - 0{,}00457\, T(13 + \lg t) \tag{2}$$

unde :

H_r = duritatea după revenire (HRC),
H_c = duritatea „caracteristică" a oţelului, dependentă de compoziţia chimică,
T = temperatura de revenire °K,
t = timp (s).

Aplicarea metodei presupune calcularea durităţii caracteristice a oţelului care este oarecum greoaie şi este valabilă numai pentru cazul cînd microstructura în stare călită conţine minimum 90—95% martensită. Se ştie însă, că de multe ori piesele călite au — din cauza călibilităţii diferite — structuri cu proporţii variabile de martensită (de la 50% la 90—95%) care au „revenibilităţi" (grade de înmuiere) diferite. În plus, prezenţa elementelor de aliere determină rezistenţe la înmuiere diferite.

De aceea, metoda Hollomon-Jaffe a fost ulterior îmbunătăţită, luîndu-se în considerare influenţa elementelor de aliere asupra rezistenţei la revenire şi influenţa călibilităţii şi grosimii pieselor [3], [4] sau simplificată, pornind tot de la structuri complet martensitice, dar la oţeluri cu compoziţii chimice (şi deci călibilitate) diferite [5].

Într-o altă lucrare [6] se foloseşte relaţia :

$$H_r = H_{r1} + K \lg t \tag{3}$$

în care :

H_r = duritatea după revenire (HRC),
H_{r1} = duritatea după revenire timp de 1 oră la temperatura T.

Cum, $H_{r1} = H_c - AT$ şi $K = BT$, în care :

H_c = o constantă de tipul durităţii caracteristice, dependentă de compoziţia chimică a oţelului,
A,B = constante dependente de compoziţia chimică a oţelului, relaţia (3) capătă forma mai completă :

$$H_r = H_c - AT - BT \lg t \tag{4}$$

E de observat că şi relaţia (2), dedusă din ecuaţia parametrică a lui Hollomon şi Jaffe, poate fi pusă sub formă asemănătoare ; astfel, notînd produsul $0{,}00457.13 = 0{,}0594 = A$ şi $0{,}00457 = B$, această relaţie se mai poate scrie :

$$H_r = H_c - 0{,}0594\ T - 0{,}00457\ T \lg t \qquad (5)$$

sau, literal :

$$H_r = H_c - AT - BT \lg t \qquad (6)$$

Analizînd relaţiile (4) şi (5) se constată că duritatea după revenire (H_r) rezultă dintr-o duritate caracteristică stării de călire (H_c) din care se scad doi factori, dintre care unul (AT) poate caracteriza înmuierea datorită temperaturii de revenire, iar celălalt ($BT \lg t$) înmuierea produsă de durata de menţinere t la temperatura T.

Pornind de la această constatare, în lucrarea de faţă s-au făcut experimentări prin care s-a urmărit verificarea relaţiei generale dedusă mai sus, dar în condiţiile utilizării durităţii reale după călire şi nu a unei durităţi caracteristice teoretice. Pentru o cît mai mare apropiere de condiţiile practice, s-a avut în vedere efectul combinat al călibilităţii şi grosimii pieselor asupra desfăşurării proceselor de revenire la un oţel dat.

METODICA DE CERCETARE ŞI REZULTATELE OBŢINUTE

Pentru cercetările experimentale s-au folosit mai multe probe dintr-o şarjă de oţel 30MoC10, cu următoarea compoziţie chimică : 0,30% C ; 0,18% Si, 0,58% Mn, 1,12% Cr, 0,12%Mo, 0,03% S ; 0,028% P.

S-au folosit trei tipuri de probe, cu dimensiuni diferite şi anume : $\phi 10 \times 20$ mm, $\phi 25 \times 40$ mm, $\phi 40 \times 80$ mm. Prin aceasta s-a urmărit să se obţină durităţi diferite după călirea în ulei şi să se vadă şi efectul dimensiunii (grosimii) asupra proceselor de revenire.

Rezultatele obţinute după călire sînt prezentate în *tabela 1.*

Tabela 1

Călirea probelor experimentale

Dimensiuni probe, mm	Condiţiile şi rezultatele călirii				
	T, °C	t, min	mediu	H_c/HB	% Martensită
$\varnothing 10 \times 20$	860	15	ulei	510	100
$\varnothing 25 \times 40$	860	30	ulei	485	90
$\varnothing 50 \times 85$	860	60	ulei	464	85

Obs. Duritatea şi microstructura s-au determinat în imediata apropiere a suprafeţii probelor, în trei puncte situate la mijlocul probelor, pentru a se micşora efectul călirii frontale.

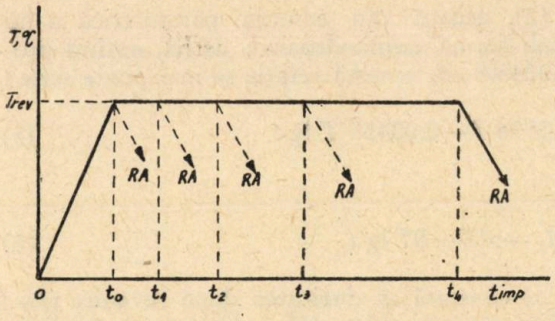


Fig. 1. Descompunerea convenţională a ciclului de revenire experimental : t_0=durata de încălzire ; t_1, t_2, t_3, t_4=durate de menţinere izotermă ; *RA*=răcire în aer.

Revenirea s-a făcut la temperaturile de 450°, 500°, 600 şi 670 °C, utilizînd un cuptor electric cu baghete de silict cu puterea de 4 kW, fixat corespunzător la temperaturile de 470, 520, 620 şi 700 °C. Probele au fost introduse reci în cuptorul încălzit la temperatura de regim.

Fiecare ciclu de revenire s-a descompus în mai multe subcicluri, după schema prezentată în *figura 1.* Pentru aceasta a fost necesar să se determine duratele de încălzire a suprafeţelor probelor, pînă la temperaturile de revenire menţionate mai sus.

În acest scop s-au folosit creioane termice pentru temperaturile indicate, obţinîndu-se duratele de încălzire (t_0) menţionate în *tabela 2.*

Tabela 2

Duratele de încălzire ale probelor experimentale, la diferite temperaturi de revenire

Dimensiunile probei mm	Temperatura cuptorului, °C			
	470	520	620	700
	Durata de încălzire, t_0(min) pînă la T_{rev} °C			
	450	500	600	670
∅10×20	10	8	6	6
∅25×50	30	27	21	18
∅40×100	45	40	30	26

Obs. Determinările s-au făcut la intervale de 2, 3 respectiv 5 min. pentru probele de 10, 25 şi 40 mm.

În aceea ce priveşte duratele de menţinere t_1, t_2, t_3, t_4, acestea au fost alese în funcţie de duratele de încălzire, astfel :

Dimens. probei mm	T_{rev} °C	t_0		t_1		t_2		t_3		t_4	
		min	h	min	h	min	h	min	h	min	h
∅10×20	450;500	9	0,15	18	0,30	36	0,60	72	1,20	180	1,80
	600;670	6	0,10	12	0,25	24	0,40	48	0,80	72	1,20
∅25×40	450;500	30	0,50	60	1,00	120	2,00	180	3,00	240	4,00
	600;670	20	0,33	40	0,66	80	1,33	120	2,00	160	2,66
∅40×100	450;500	40	0,66	80	1,33	160	2,66	240	4,00	320	5,33
	600;670	25	0,42	50	0,83	100	1,66	150	2,50	200	1,33

La probele revenite în condiţiile menţionate, s-a determinat duritatea pe suprafaţă în trei puncte diferite, situate la mijlocul probei de 120° una faţă de alta, făcîndu-se media celor trei măsurători.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în *tabela 3.*

Tabela 3

Duritatea probelor revenite (H_r) în diferite condiţii (HB)

Trev. °C		∅10×20 (Hc=510 HB)					∅25×40 (Hc=485 HB)					∅40×80 (Hc=464 HB)				
450	t, h	0,15	0,30	0,60	1,20	1,8	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	0,66	1,33	2,66	4,0	5,33
	Hr	409	389	368	350	336	410	378	366	351	341	415	393	383	367	351
500	t, h	0,15	0,30	0,6	1,2	1,8	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	0,66	1,33	2,66	4,0	5,33
	Hr	368	341	813	292	282	373	341	317	302	298	378	345	327	313	306
600	t, h	0,10	0,20	0,40	0,80	1,20	0,33	0,66	1,33	2,00	2,66	0,4	0,8	1,66	2,5	3,38
	Hr	330	302	272	245	233	341	298	278	263	252	344	303	583	273	268
670	Hr	0,10	0,20	0,40	0,80		0,33	0,60	1,33	2,0	2,66	0,4	0,8	1,66	2,5	3,33
	t, h	302	272	241	209	200	308	263	233	221	268	321	273	257	241	238

INTERPRETAREA REZULTATELOR OBŢINUTE

În *figurile 2* şi*3* este reprezentată variaţia durităţii în funcţie de durata de menţinere pentru temperaturile de revenire şi dimensiunile de probe utilizate în cercetare.

Din analiza curbelor prezentate în *figurile 2* şi *3* se constată că procesul de înmuiere la revenire decurge foarte rapid în cursul perioadei de încălzire (t_0) şi apoi se încetineşte, în sensul că se autofrînează în cursul menţinerilor izoterme. Procesul de înmuiere poate fi deci, împărţit în două etape distincte: înmuierea termică, proces ce are loc în cursul încălzirii şi este determinat de temperatura maximă de încălzire şi înmuierea izotermă realizată ca urmare a menţinerii izoterme la temperatura aleasă. În fiecare dintre aceste etape au loc scăderi de duritate diferite, care — prin însumare — dau scăderea totală de duritate în cursul revenirii. Notînd cu H_c duritatea în stare călită, cu H_rT— duritatea după perioada de încălzire (t_0) şi cu H_r duritatea finală după revenire, expresiile înmuierilor în cursul procesului de revenire vor avea următoarele forme:

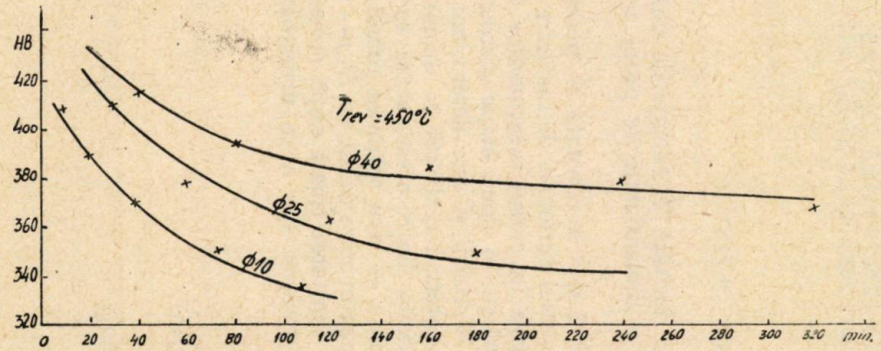
$(H_c - H_r) = \Delta H =$ înmuierea totală,

$(H_c - H_rT) = \Delta H =$ înmuierea termică,

$(H_rT - H_r) = \Delta H$, $(t - t_0) =$ înmuierea izotermă,

şi ele vor fi legate prin relaţia generală:

$$\Delta H = \Delta H_T + \Delta H \ (t - t_0) \qquad (7)$$



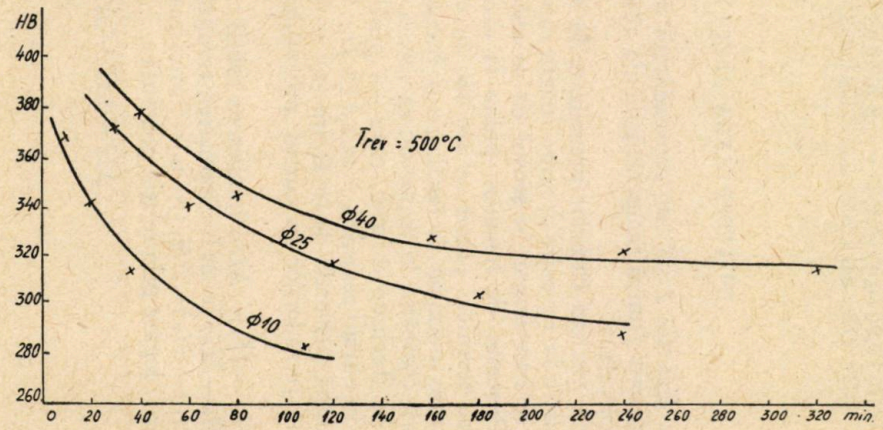
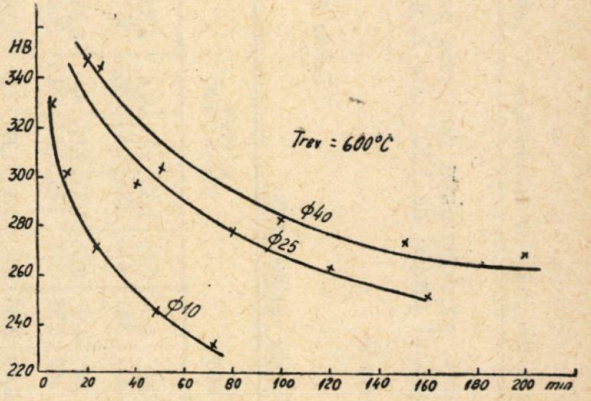


Fig. 2. Variaţia durităţii în funcţie de durata de revenire la 450 şi 500 °C.



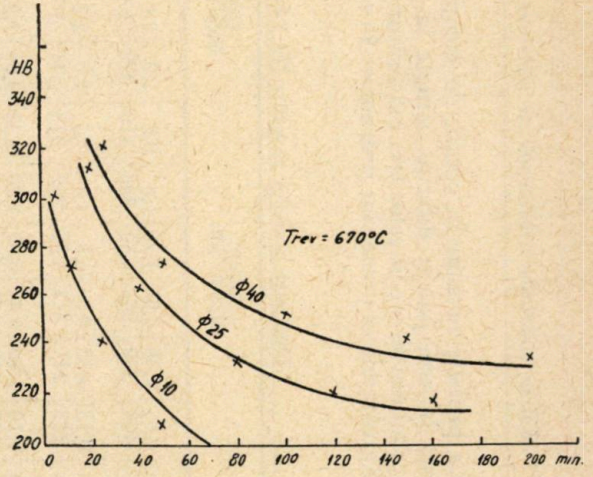


Fig. 3. Variaţia durităţii în funcţie de durata de revenire la 600 şi 670 °C.

Punînd și relațiile (4) și (6) sub o formă convenabilă și anume :

$$H_c - H_r = \Delta H = AT + BT \lg t \tag{8}$$

și comparînd între ele expresiile (7) și (8) rezultă :

$$\Delta H_T = AT \tag{9}$$

$$\Delta H_T\,(t - t_0) = BT \lg (t - t_0) \tag{10}$$

Din aceste relații se pot calcula coeficienții de înmuiere termică (A) și izotermică (B) :

$$A = \frac{\Delta H_T}{T} \tag{11}$$

$$B = \frac{\Delta H_{T,\,(t-t_0)}}{T \lg (t - t_0)}. \tag{12}$$

Valorile acestor coeficienți sînt prezentate în *tabela 4*.

Tabela 4

Valorile constantelor A și B (timpul t, în minute)

Dimens. probă	Constanta	450 °C	500 °C	600 °C	670 °C
10	A^{HB}/°C	0,22	0,28	0,30	0,31
	B^{HB}/°Clgt	0,073	0,082	0,085	0,082
25	A^{HB}/°C	0,165	0,215	0,23	0,257
	B^{HB}/°C	0,059	0,066	0,070	0,070
50	A^{HB}/°C	0,11	0,17	0,20	0,215
	B^{HB}/°Cglt	0,038	0,050	0,056	0,056

Din *tabela 4* se poate constata că ambii coeficienții cresc cu temperatura, în special în intervalul 450—500 °C, după care procesele de înmuiere decurg cu viteze mai puțin sensibile la temperatură și — mai ales — la durata de menținere (peste 600 °C, B nu mai variază cu temperatura).

În ceea ce privește grosimea pieselor, acestea influențează în bună măsură procesele de înmuiere : cu cît piesele sînt mai groase, cu atît revenirea este mai lentă. Aceasta se explică în special prin „revenibilitatea" mai redusă a structurilor de călire la piesele mai groase și mai puțin prin efectul grosimii asupra duratei de încălzire și menținere (constantele A și B au valori duble la 450 °C pentru probele cu diametrul de 10 mm, călite complet la martensită, față de probele cu diametrul de 40 mm, în a căror structură de călire apare și bainita ; iar

această diferenţă scade pe măsură ce creşte temperatura de revenire, respectiv pe măsură ce „revenibilitatea" structurii martensito-bainitice se apropie de aceea a structurii martensitice).

Din cele constatate mai sus rezultă următoarele reguli importante în practica revenirii pieselor din oţeluri aliate de îmbunătăţire :

1. Regimurile cele mai indicate sînt acelea în care durata are o importanţă mai redusă, respectiv în jurul temperaturii de 500—550 °C. Alegerea unui asemenea regim de temperatură este recomandată de faptul că înmuierea se desfăşoară mai lent în perioada de încălzire şi poate fi mai uşor controlată, evitîndu-se retratările.

2. Cu cît piesele sînt mai groase şi, implicit, datorită efectului călibilităţii în structura de călire, există o proporţie mai mare de produse de descompunere ale austenitei subrăcite, altele decît martensită, temperatura de revenire trebuie să fie mai ridicată (sau cu alte cuvinte, cu cît duritatea după călire este mai mică, temperatura de revenire trebuie să fie mai ridicată).

Pe baza datelor experimentale obţinute s-a trasat nomograma din *figura 4*, care poate fi utilizată la determinarea unuia dintre parametrii ΔH (diferenţa de duritate dintre stările călită şi revenită, *HB*), T_{rev} (temperatura de revenire, °C), t_{ment} (durata de menţinere izotermă, min) şi D (diametrul sau grosimea piesei, mm) cînd sînt cunoscuţi ceilalţi trei, la revenirea oţelului 30MoC10.

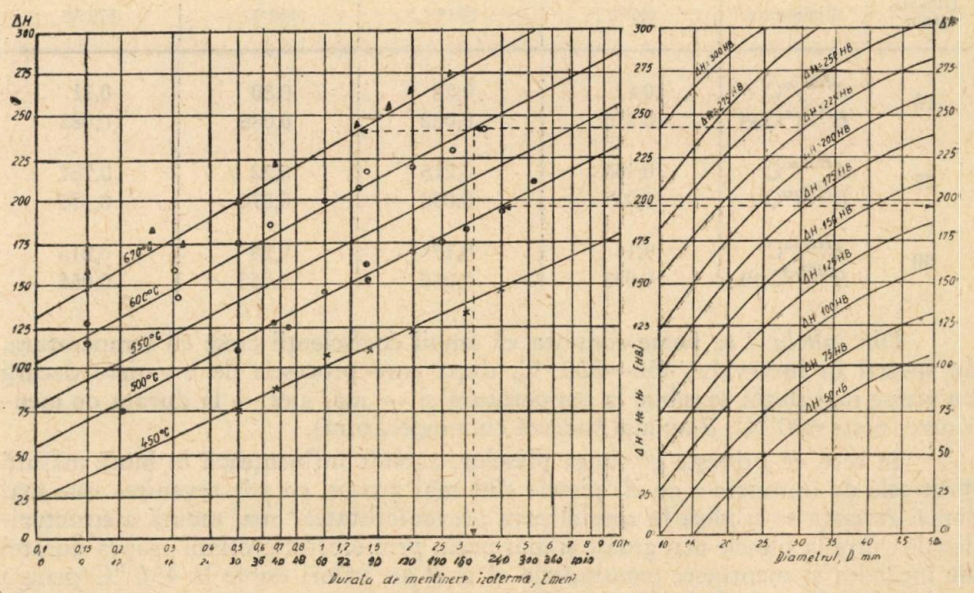


Fig. 4. Nomogramă pentru determinarea regimurilor de revenire la oţelul 30MoC10.

Deoarece nomograma dă numai durata de menținere izotermă, pentru obținerea duratei totale de revenire trebuie adăugată și durata de încălzire (t_o). Pentru aceasta se pot folosi datele din practica curentă uzinală sau în lipsa acestora datele din *tabela 5*.

Tabela 5

Duratele orientative de încălzire pînă la temperatura de revenire, la piese de grosimi diferite (încălzire în cuptor electric sau cu gaz aflat la temperatura de revenire, piesele fiind introduse reci).

Grosime piesă mm	Durata de încălzire, min. pînă la temperatura °C		
	450—500	550—600	650—700
25	30	25	20
50	60	40	30
75	90	75	45
100	120	90	60

EXEMPLE DE UTILIZARE A NOMOGRAMEI

1. Se cere să se determine durata de revenire la temperatura de 600 °C, pentru ca o piesă din oțel 30MoC10, cu grosimea $D=30$ mm, avînd duritatea în stare călită $H_c=470$ *HB*, să ajungă, după revenire, la duritatea $H_r=245$ *HB*.

Scăderea de duritate va fi $\Delta H=Hc—Hr=470—245=225$ *HB*. În diagrama din dreapta nomogramei se pleacă de la punctul de intersecție al verticalei $D=30$ mm, cu curba $\Delta H=225$ *HB*, de aici se duce o orizontală în diagrama din stînga, pînă la intersecția cu dreapta $T_{rev}=600$ °C și apoi o verticală pînă la axa timpului, găsind $t_{ment}\approx 200$ min. Pentru durata totală se va adăuga durata de încălzire $t_o=30$ min luată din *tabela 5*. Același rezultat s-ar putea obține însă și cu o menținere de numai circa 75 min la 670 °C, însă depășirea întîmplătoare a temperaturii sau duratei de menținere, la un astfel de regim, ar conduce la o eventuală înmuiere mai accentuată și deci la o retratare.

2. Se cere duritatea după revenire, cu durata de menținere de 4 h la 500 °C a unei piese din oțel 30MoC10 avînd, în stare călită, $Hc=450$ *HB*.

Pornind din diagrama din stînga, de la intersecția verticalei de 4 *h* cu dreapta corespunzătoare liniei de 550 °C, în direcția orizontală, se observă că această orizontală intersectează verticala $D=50$ mm, din diagrama din dreapta, între curbele $\Delta H=125$ și $\Delta H=150$. Prin interpolare se determină $\Delta H\approx 135$. În consecință, duritatea după revenire va fi de 450—135 = 315 *HB*.

Utilizînd aceeași durată de menținere la temperaturile de 550 și 600 °C se găsesc, în același mod: $\Delta H_{550}=160$; $HB_{550}=290$ și $\Delta H_{600}=185$; $HB_{600}=265$.

Durata totală a tratamentului va fi însă diferită, deoarece trebuie adăugată durata de încălzire pînă la temperatura de revenire. Folosind datele din *tabela 5* se obţin următoarele durate totale :

— $t_{500} = 60 + 240 = 300$ min,
— $t_{550} = 40 + 240 = 280$ min,
— $t_{600} = 30 + 240 = 270$ min.

CONCLUZII

1. Procesele de înmuiere care au loc la revenirea oţelurilor aliate de îmbunătăţire pot fi împărţite în două etape distincte : o înmuiere termică, realizată în cursul încălzirii pînă la temperatura de revenire şi o înmuiere izotermă, realizată în cursul menţinerii la această temperatură ;

2. Duritatea după revenire este dată de o relaţie generală, care reflectă existenţa celor două procese amintite mai sus :

$$H_r = H_c - AT - BT \lg (t - t_o) ;$$

3. Încercările experimentale efectuate asupra unor probe din oţel 30MoC10 au confirmat valabilitatea acestei relaţii generale şi au permis determinarea valorilor coeficienţilor de înmuiere A şi B, care depind de temperatura de revenire şi de grosimea probelor.

4. Pe baza datelor obţinute s-a trasat o nomogramă care permite să se aleagă regimul de revenire (temperatură, durată), în funcţie de grosimea pieselor şi duritatea înainte şi după revenire, în cazul oţelului 30MoC10.

Nomograma este valabilă la acest oţel, pentru temperaturi de revenire cuprinse între 450—670 °C cu încălzire în cuptoare electrice sau cu gaz şi pentru grosimi de piese cuprinse între 10 şi 50 mm. Utilizarea extrapolărilor în afara acestor limite poate conduce la unele erori. De asemeni, nomograma este valabilă numai pentru determinarea durităţii în suprafaţa pieselor revenite, aşa cum se procedează de altfel în practica uzinală curentă.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Hollomon, L. Joffe (1945) : *Trans. AIMME*, **162**.
2. J. L. Waisman, W. T. Snyder (1949) : *Trans. ASM*, **41**.
3. R. A. Grange, R. W. Baughman (1956) : *Trans. ASM*, **48**.
4. F. Charles, Lewis (1957) : *Metal Progress*, (59).
5. I. Jaffe, E. Gordon (1957) : *Trans. ASM*, **49**.
6. A. P. Guliaev (1962) : *Tratamentul termic al oţelului*, trad. din l. rusă. Ed. tehnică, Bucureşti.

Lucrare primită la 15 octombrie 1968.

COEFICIENTUL POISSON ŞI GRADUL DE ANIZOTROPIE AL MATERIALELOR METALICE

H. WAWRA

Institutul pentru metalurgie şi încercări de materiale al Academiei de mine din Freiberg *

Se prezintă, se discută şi se generalizează rezultatele cercetărilor privind influenţa anizotropiei cristalografice condiţionate, asupra coeficientului Poisson, la bare din alamă. Spre deosebire de alte rezultate experimentale, coeficientul Poisson prezintă de exemplu o dependenţă funcţională de temperatura de revenire. Gradele diferite de înmuiere se urmăresc prin măsurarea durităţii Vickers şi se corelează cu parametrii elastici. Se depistează pseudo-indicaţii pentru stabilirea izotropiei elastice.

1. INTRODUCERE

În literatura de specialitate se întîlnesc deseori coeficienţi Poisson cu valori apropiate de 1, sau valori negative [1]—[7]. Recent, numai Larsson [8] a găsit la 11 aliaje de titan peste 50 de valori mai mari decît 0,5. Aici prezintă însă interes problema privind posibilitatea existenţei unei corelaţii între coeficientul lui Poisson, gradul de înmuiere şi chiar modulul de elasticitate longitudinal respectiv transversal al materialului şi gradul de anizotropie cristalografică a materialelor, avînd în vedere cunoştinţele de izotropie elastică la agregatele policristaline.

2. METODICA EXPERIMENTALĂ

Aliajele de alamă Ms 94 şi Ms 80 (94 resp. 80% Cu) elaborate într-un cuptor de inducţie, au fost turnate sub formă de bolţuri, extrudate, trefilate la rece 76%, apoi supuse unor reveniri în uscătorul de temperaturi înalte, la 20—500 °C, cu durate de menţinere între 10 şi 180 de minute, şi în final răcite în aer. Măsurările au fost efectuate la temperatura ambiantă (22 °C) cu ajutorul

* Lucrarea constituie continuarea cercetărilor din cadrul tezei de doctorat.

unui frecvenţmetru Dr. Förster [9], folosind pentru modulul de elasticitate E (modulul lui Young) relaţia :

$$E = 5{,}1916 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot \frac{1}{d^2} (f_l^{long})^2 \quad (1)$$

şi pentru modulul transversal G relaţia

$$G = 5{,}1916 \cdot 10^{-8} \cdot P \cdot \frac{1}{d^2} (f_l^{tors})^2 \quad (2)$$

coeficientul Poisson rezultînd din relaţia

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (3)$$

unde E şi G sînt exprimaţi în kgf/mm^2, greutatea P în grame, lungimea şi diametrul probelor în cm, iar frecvenţa de bază, longitudinală f_l^{long}, respectiv de torsiune f_l^{tors} , în Hz.

Eroarea pentru E şi G este de aproximativ 0,1%, iar cea a coeficientului Poisson este cuprinsă între 0,3 şi 0,7%. În paralel au fost efectuate şi încercări de duritate, cifrele de duritate (Vickers) reprezentînd media a 10 măsurări individuale la aceeaşi probă, pentru care E, G şi μ sînt cunoscute.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE

Figurile 1, 2, 3 şi *4* reprezintă valorile mărimilor E, G, μ şi ale durităţii Vickers la aliajul Ms 94, iar *figurile 5, 6, 7* şi *8* aceleaşi mărimi pentru aliajul Ms 80. Fără a se intra în detalii, în urma înmuierii din perioada recristalizării, se observă o creştere a modulului G în paralel cu o scădere a modulului de elasticitate E la aliajul Ms 94, respectiv o creştere a aceloraşi mărimi la aliajul Ms 80, totuşi, cu un anumit decalaj în domeniul 320—400 °C. Ca rezultat al acestor variaţii, la aliajul Ms 94 coeficientul Poisson scade cu scăderea durităţii în intervalul de recristalizare, în timp ce la aliajul Ms 80 creşte.

4. ANALIZA REZULTATELOR ŞI CONCLUZII

În cadrul încercărilor efectuate la peste 200 de probe cilindrice, s-au realizat în cursul recristalizării grade progresive de anizotropie (confirmate prin fotografii ale texturii) prin tranziţia de la textura de trefilare $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ la texturi neregulate. În starea iniţială de trefilare la rece, materialul Ms 94 prezintă procentaje foarte reduse de componenţă $\langle 100 \rangle$, spre deosebire de Ms 80, unde această componentă este mai pronunţată, fapt prin care se pot explica în general valorile coeficienţilor Poisson la probele deformate la rece şi revenite la temperaturi mai joase decît temperatura de recristalizare. După cum se ştie, [10], textura $\langle 111 \rangle$ produce în această direcţie valori mari pentru modulul E, respectiv valori mici pentru modulul G, pe cînd la o creştere a componentei $\langle 100 \rangle$, modulul E scade, iar modulul G creşte. Drept urmare în primul caz coeficienţii Poisson vor fi mai mari, iar în al doilea caz — cel al aliajului Ms 80 — coeficienţii Poisson vor fi mai mici.

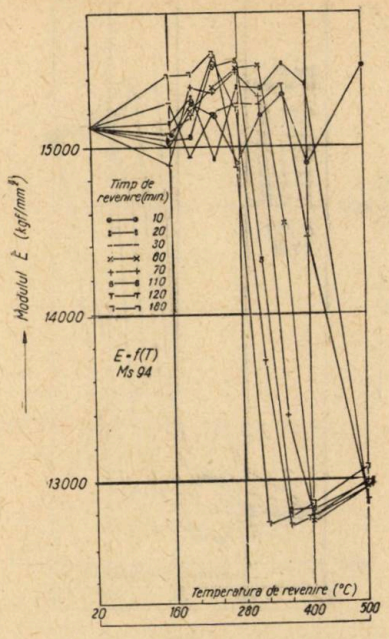


Fig. 1. Modificarea modulului E, odată cu modificarea gradului de anizotropie, prin înmuiere la aliajul MS94.

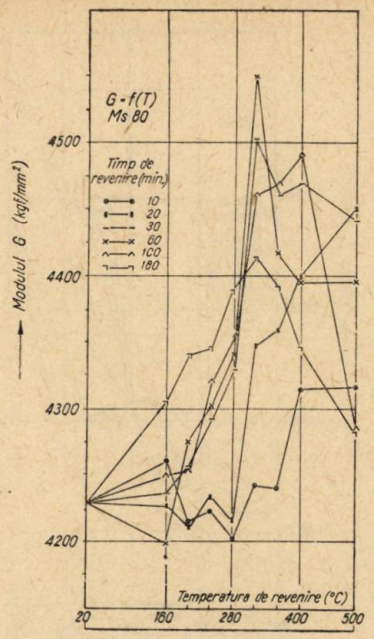


Fig. 2. Modificarea modulului G, odată cu modificarea gradului de anizotropie, prin înmuiere la aliajul MS94.

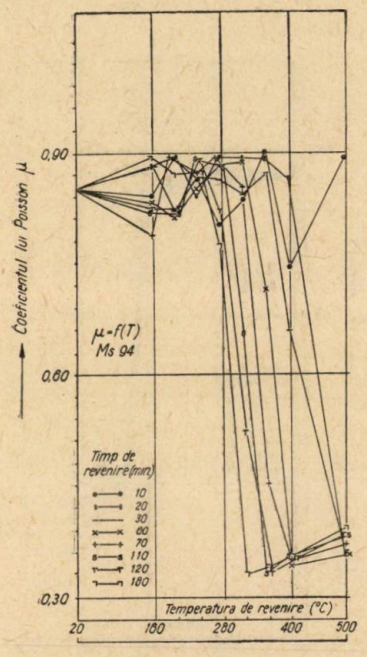


Fig. 3. Modificarea coeficientului Poisson la aliajul MS94, ca expresie a modificării gradului de anizotropie, prin înmuiere.

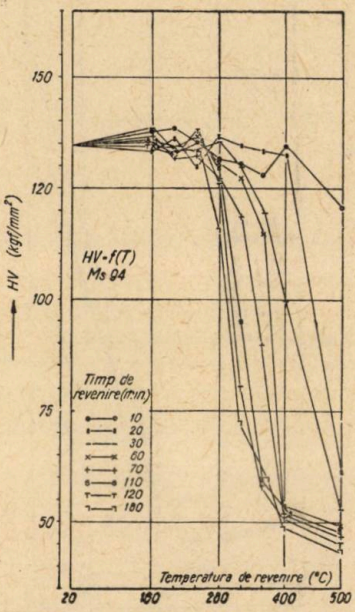


Fig. 4. Duritatea Vickers la înmuierea aliajului MS94, tras la rece 76%.

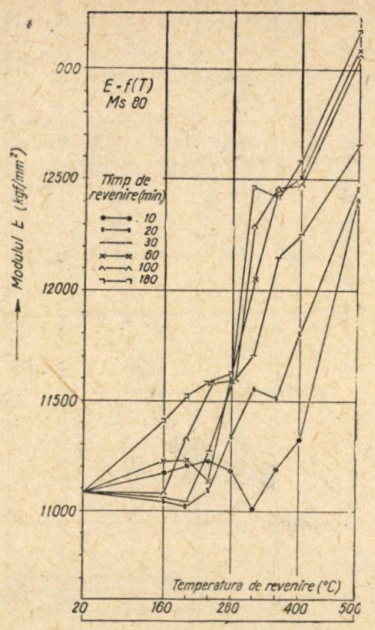


Fig. 5. Modificarea modulului E, odată cu modificarea gradului de anizotropie prin înmuiere, la aliajul MS80.

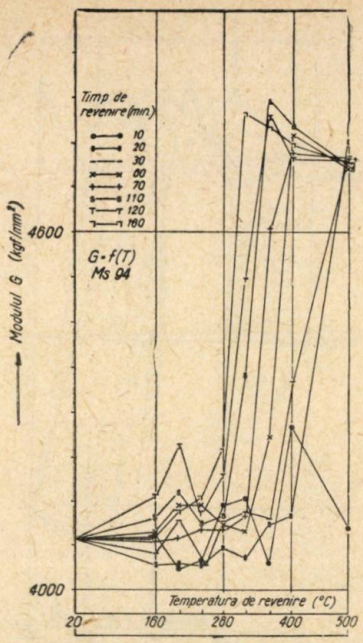


Fig. 6. Modificarea modulului G, odată cu modificarea gradului de anizotropie, prin înmuiere la aliajul MS94.

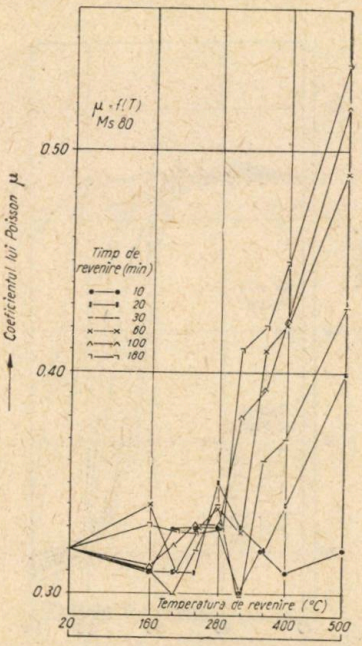


Fig. 7. Modificarea coeficientului Poisson la aliajul MS80, ca expresie a modificării gradului de anizotropie, prin înmuiere.

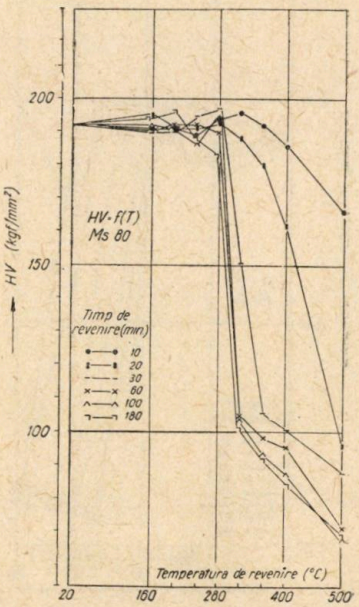


Fig. 8. Duritatea Vickers la înmuierea aliajului MS80, tras la rece 76%.

Din acest punct de vedere, coeficientul lui Poisson reflectă deci cu suficientă precizie textura, respectiv gradul de anizotropie al probei ; de exemplu la materialul Ms 94 se înregistrează un număr însemnat de valori peste 0,5.

Se pune însă întrebarea dacă coeficientul Poisson indică întotdeauna textura materialului, admiţînd că se lucrează după metoda de încercare descrisă. Plecînd de la reprezentarea satisfăcătoare a dependenţelor funcţionale, aceasta este o problemă de bază a metodei experimentale. Prin trefilarea la rece în proporţie de 76% a aliajului Ms 80, s-a obţinut o textură de trefilare $<111>+<100>$ cu fibre duble, la care pentru anumite valori E şi G rezultă coeficienţi Poisson cu valori apropiate de cele indicate în literatură pentru cazul cvazi-izotropiei [11], fără ca cristaliţii agregatului policristalin să prezinte o distribuţie neregulată. Coeficientul Poisson reprezintă deci o pseudo-indicaţie a distribuţiei neregulate a cristaliţilor, ceea ce poate fi însă considerat ca un caz special.

Cu ajutorul formulei (3), care după cum se ştie se referă numai la materiale izotrope, se pot obţine deci în cazuri speciale valori de izotropie excelente, fără ca cel care efectuează încercările să-şi dea seama că, bunăoară, creşteri neînsemnate ale temperaturii (în cazul nostru de ex. pînă la 400 °C) ar putea duce la aceeaşi probă la valori cu totul necorespunzătoare. Nu este nevoie să arătăm că aplicînd formula amintită (3), în majoritatea cazurilor avem de-a face cu coeficienţi Poisson anormali în sensul acestei formule, prin care însă materialele texturate pot fi indicate cu mare sensibilitate.

În încheiere, analizînd alura curbei coeficientului Poisson la materialul Ms 94, se observă că valorile mari ale stării iniţiale trefilate la rece reprezintă grade ridicate de anizotropie, care la recristalizare, unde s-au atins coeficienţi Poisson de circa 0,35, s-au redus la zero, crescînd din nou cu mărirea temperaturii de revenire, ca o consecinţă a dezvoltării texturii de recristalizare. Creşterea rapidă a gradului de anizotropie între 400 şi 500 °C se manifestă şi la materialul Ms 80, la fel ca şi trecerea foarte rapidă prin valoarea de aproximativ 0,35, corespunzătoare izotropiei.

Deoarece, după cum se ştie [12], elaborarea unor materiale perfect izotrope este foarte greu sau deloc realizabilă, iar toate monocristalele metalelor sau aliajelor (cu excepţia wolframului) sînt elastic anizotrope, cercetările de faţă asupra coeficientului Poisson ca indiciu al texturii, respectiv al gradului de anizotropie al materialului, prezintă valabilitate generală pentru toate materialele şi tehnologia lor.

BIBLIOGRAFIE

1. W. Köster, H. Franz (1961) : *Met. Rev.*, **6**, 1.
2. W. Köster, J. Scherb (1958) : *Z. f. Metallk.*, **49**, 501.
3. G. Searle (1900) : *Phil. Mag.* **49**, 193.
4. P. Chevenard, Ch. Crussard (1942) : *Comp. rend. Paris*, 215, **58** ; (1943), 216, 685.
5. M. Druyvesteyn, J. Meyering (1941) : *Physica*, **8**, 1059.
6. H. Pursey (1957/58) : *J. Inst. Met*, **86**, 362.
7. G. Bradfield, H. Pursey (1953) : *Phil. Mag.*, **44**, 437.
8. F. Larson (1964) : *Trans. ASM*, **57**, 620.
9. F. Förster (1963) : Bedienungsanleitg. Elastomat. Inst. Dr. Förster Reutlingen.
10. H. Wawra (1966) : *Dissert*, BA Freiberg.
11. Y. Rayne (1957) : *Phys. Rev.*, **112**, 1125.
12. G. Wassermann, J. Grewen (1962) : *Texturen metallischer Werkstoffe*. Springer : Berlin/Götting./Heidelberg, und *Ann. Phys.* 1937, **29**, 273.

INFLUENȚA TEMPERATURII ȘI VITEZEI DE ÎNCĂRCARE ASUPRA LIMITEI DE CURGERE A UNUI OȚEL MOALE

I. HAJDU

Institutul politehnic, Timișoara

Se cercetează efectul temperaturii și cel al vitezei de încărcare asupra limitei de curgere a unui oțel moale. Influența temperaturii se referă la domeniul 20... 500 °C pentru viteza de încărcare constantă $V_\sigma = 10^{-1}$ kgf/mm² · s, iar cea a vitezei de încărcare la domeniul $V_\sigma = 10^{-4}$... 1 kgf/mm² · s, pentru temperaturile constante : 20, 150, 250 și 400 °C. Rezultatele obținute sînt discutate în lumina teoriei dislocărilor. Încercările s-au executat la o instalație de încercat de o construcție specială la care întinderea epruvetei se face cu viteză de încărcare constantă de valori diferite, iar diagrama σ—ε se înregistrează automat, pe cale fotografică.

1. CONSIDERAȚII GENERALE

1.1. Valoarea limitei de curgere a unui oțel moale este influențată în mare măsură de o serie de factori : mărimea grăunților cristalini, tratamentul termic și mecanic preliminar, forma capetelor și a secțiunii epruvetei, temperatura de încercare și viteza de încercare [1], [2], [3], [4], [5]. Influența cea mai însemnată — pentru un anumit oțel — o exercită temperatura și viteza de încercare, cea din urmă caracterizîndu-se, după caz, prin viteza de deformație sau prin viteza de încărcare a epruvetei.

De obicei mașinile de încercat, folosite pentru determinarea limitei de curgere, funcționează cu viteză de deformație constantă. Acestea în mod teoretic, întind epruveta cu o viteză de deformație constantă $\left(V_\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{const.}\right)$ și indică, respectiv înregistrează, forța de reacțiune din epruvetă, corespunzătoare deformației produse. Diagrama σ—ε a unui oțel moale, înregistrată la o astfel de mașină, la temperatura normală, oscilează în zona de curgere între o limită superioară $\sigma_{cs} = \sigma_c$ — considerată drept o caracteristică de rezistență a oțelului — și o limită inferioară de curgere σ_{ci} (*fig. 1 a*).

Se menționează că la mașinile de încercat, care funcționează cu viteză de deformație constantă, în realitate se poate fixa numai viteza de deplasare a

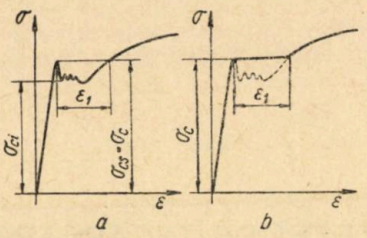


Fig. 1. Prima porțiune a diagramei σ—ε pentru un oțel moale determinată după metoda : a) cu viteză de deformație constantă ; b) cu viteză de încărcare constantă.

fălcii active de prindere a epruvetei ; pentru o valoare constantă a acestei viteze se obține o valoare constantă a vitezei de deformație numai pînă la limita de proporționalitate a oțelului epruvetei. Datorită elasticității mașinii de încercat, în domeniul deformațiilor plastice, viteza de deformație a epruvetei crește în măsură însemnată față de aceea din zona deformațiilor elastice [2], [6], [7], [8]. În zona de curgere a oțelului moale — a cărei lungime s-a marcat în *figura 1* prin ε_1 — creșterea poate ajunge la 2 000% [7].

La încercarea de tracțiune executată cu viteză de încărcare constantă $\left(V_\sigma = \frac{d\sigma}{dt} = \text{const}\right)$, epruveta este întinsă cu o forță progresiv crescătoare și se înregistrează deformația produsă, corespunzătoare forței aplicate. Diagrama σ—ε a oțelului moale înregistrată la o astfel de încercare prezintă în zona de curgere o porțiune dreaptă aproape orizontală (*fig. 1 b*). La mașinile de încercat, care funcționează după acest principiu, în cursul încercării, viteza de încercare se menține practic constantă, pînă la apariția gîtuirii ; excepție face zona de curgere, unde, din cauza proceselor rapide de alunecare, intervin și forțele de inerție ale maselor organelor mobile ale mașinii de încercat, modificînd creșterea uniformă a sarcinii.

Pentru temperaturile la care dispare zona de curgere distinctă se determină limita de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ (*fig. 2*). În acest caz — în domeniul deformațiilor plastice mici — diagramele σ—ε obținute prin cele două metode de încercare diferite au alura asemănătoare. Ordonatele curbei cu $V_\sigma = \text{const.}$ vor crește însă mai repede cu deformația decît cele ale curbei cu $V_\varepsilon = \text{const.}$ deoarece la încercarea cu $V_\sigma = \text{const}$, V_ε crește continuu cu ε, iar aceasta duce la creșterea mai pronunțată a rezistenței la deformație a oțelului decît în cazul cînd $V_\varepsilon = \text{const.}$ (*fig. 2*).

Se menționează că în practică, modul de încărcare cu deformație impusă se întîlnește în special la prelucrarea metalelor prin deformare la cald sau la rece (laminare, trefilare, presare etc.). Valoarea forțelor care solicită metalul prelucrat și diversele piese ale instalației de prelucrare este dependentă de valoarea deformației impuse.

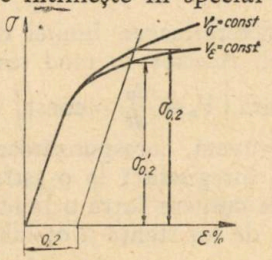


Fig. 2. Determinarea limitei de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ pentru oțeluri.

Încărcarea unui mare număr de construcții tehnice este însă produsă de forțe exterioare ce cresc independent de deformația construcției respective (poduri, șine, macarale, recipienți sub presiune, corpul vapoarelor etc.). Pentru proiectarea acestor construcții prezintă un interes mai mare

caracteristicile de rezistenţă ale materialelor determinate prin încercarea la tracţiune cu viteză de încărcare constantă [9], [10].

1.2. Puţinele lucrări [2], [11] în care s-a cercetat variaţia limitei de curgere a oţelurilor moi, în funcţie de viteza de încărcare, în domeniul vitezelor mici, evidenţiază o variaţie însemnată, chiar la temperatura normală. Astfel E. Davis [11] a arătat că limita de curgere a oţelului examinat, la temperatura normală, s-a majorat cu cca 30% atunci cînd viteza de încărcare a crescut de la $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ kgf/mm^2 · s la 4,55 kgf/mm^2 · s.

Conform standardelor de încercare la tracţiune STAS 200-67 ISO/R 82, DIN 50-146, pentru încercările efectuate la temperatura normală, viteza de încărcare, pînă la atingerea limitei de curgere este de maximum 1 kgf/mm^2 · s fără a fi limitată inferior. Pentru determinarea limitei de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$, la temperaturi ridicate, standardele STAS 6638-62, ISO/TC 294 şi TGL 10977, prescriu numai viteza de încărcare maximă la 8 kgf/mm^2 pe minut (0,134 kgf/mm^2 · s).

Ţinînd seama de rezultatele lui E. Davis rezultă că la încercarea aceluiaşi oţel moale cu viteze de încărcare diferite — inferioare valorilor maxime admise de standarde — se pot obţine rezultate diferite. Aceasta poate însă să influenţeze negativ asupra rezultatelor calculelor de rezistenţă bazate pe limita de curgere.

1.3. În prezenta lucrare se examinează :

a) influenţa temperaturii — în domeniul 20 ... 500 °C — asupra limitei de curgere a unui oţel moale, viteza de încărcare fiind menţinută constantă ($V_\sigma = 10^{-1}$ kgf/mm^2 · s) ;

b) influenţa vitezei de încărcare — în domeniul ($V_\sigma = 10^{-4} \cdot 1$ kgf/mm^2 · s) — asupra limitei de curgere a aceluiaşi oţel, la temperaturile constante : $T = 24$, 150, 250 şi 400 °C.

S-a urmărit în special determinarea micşorării valorii limitei de curgere cu descreşterea vitezei de încărcare la diferite temperaturi în raport cu valoarea corespunzătoare vitezei maxime admise în standardele de încercare.

2. INSTALAŢIA DE ÎNCERCAT FOLOSITĂ

2.1. Încercările de tracţiune la diverse temperaturi şi cu viteză de încărcare constantă de valori diferite, efectuate în vederea determinării limitei de curgere a oţelului examinat s-au executat la o instalaţie specială (*fig. 3*), care înregistrează automat diagrama σ—ε.

Instalaţia (realizată la Catedra de rezistenţa materialelor a Institutului politehnic Timişoara) este compusă dintr-o maşină de încercat la fluaj (tip TF-2, fabricată în R.P.U.) modificată şi o maşină de încărcare continuă — de o concepţie proprie — cuplată cu prima [12].

2.2. *Figura 4* reprezintă schema de principiu a sistemului de încărcare a instalaţiei. Epruveta *e* (*fig. 5*) plasată în axa cuptorului electric *c* este solicitată prin pîrghia D_1 şi tija *T* de maşina de încărcare, a cărei şină D_2 se reazemă prin intermediul unor braţe laterale în furca tijei *T*.

Întinderea epruvetei cu o viteză de încărcare constantă se realizează prin deplasarea cu viteză constantă a greutăţii mobile G_3 pe şina D_2 ; deplasarea este produsă de motorul electric *M* prin intermediul reductorului *R*, arborele tubular *U*, axul filetat S_2 şi furca *f* de ghidare a rolei de suspensie a greutăţii G_3.

Mărimea greutăţii G_3 s-a ales astfel ca la o deplasare a ei pe şina D_2 cu 20 mm, efortul unitar din secţiunea epruvetei să crească cu 1 kgf/mm^2.

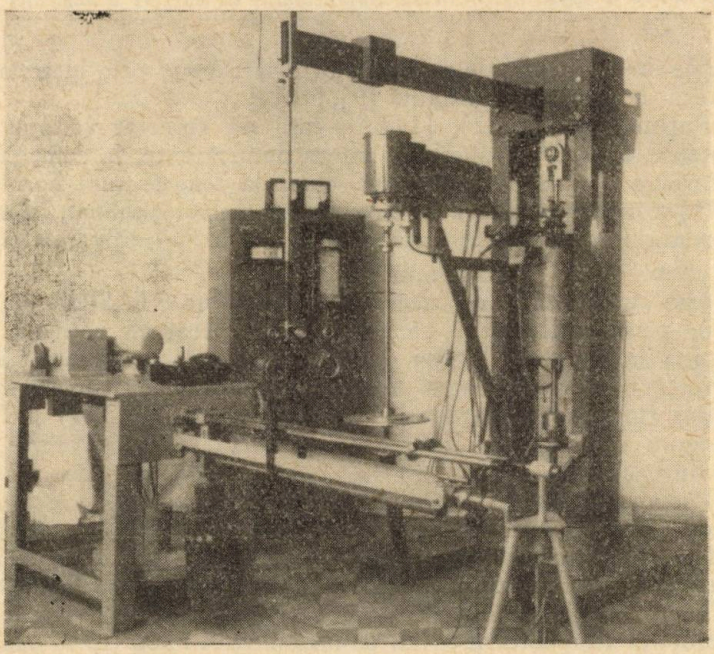


Fig. 3. Instalaţia pentru determinarea limitei de curgere a oţelurilor la temperaturi diferite, prin metoda cu viteză de încărcare constantă.

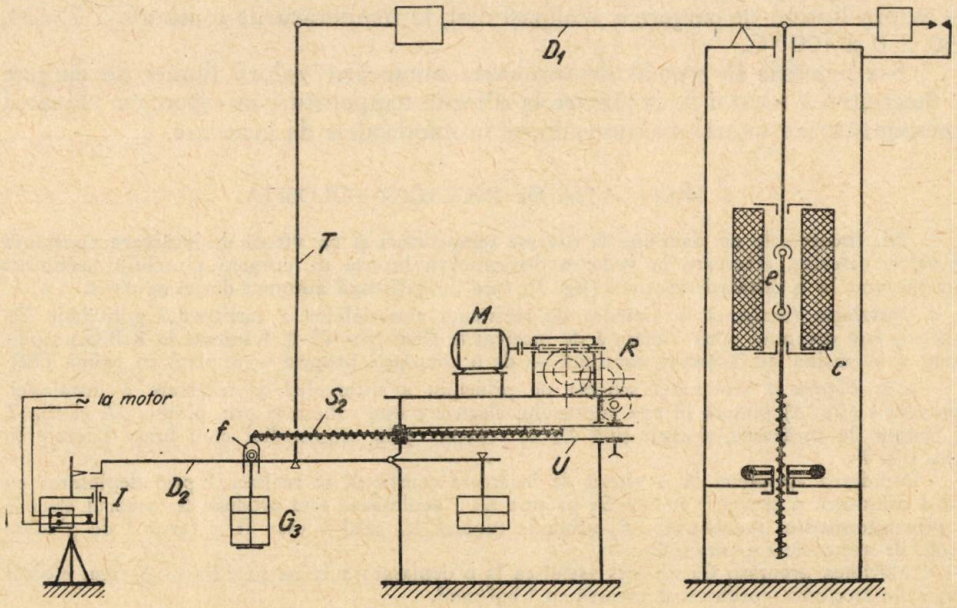


Fig. 4. Schema de principiu a sistemului de încărcare a instalaţiei.

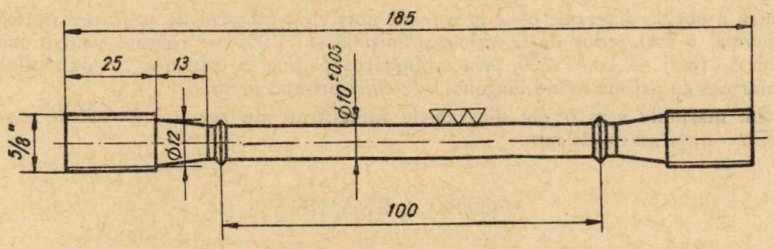


Fig. 5. Forma şi dimensiunile epruvetei.

Pentru oprirea automată a încercării, sub extremitatea liberă a şinei D_2 s-a montat întrerupătorul *I* care opreşte motorul cînd alungirea epruvetei ajunge la circa 0,8 mm.

Cu ajutorul reductorului *R*, viteza de încărcare constantă poate fi fixată în limitele $V_\sigma = 10^{-5} \ldots 1$ kgf/mm² · s.

2.3. *Figura 6* reprezintă schema de principiu a înregistrării automate a diagramei σ—ε. Deformaţia epruvetei *e* este amplificată şi transmisă cu ajutorul unui extensometru Martens cu oglinzi cu pîrghie optică dublă, pe hîrtia fotografică înfăşurată pe cilindrul *c* al dispozitivului de înregistrare al maşinei de fluaj.

Rotirea cilindrului *c*, proporţională cu încărcarea, se realizează de la maşina de încărcare, cu ajutorul firului flexibil *g* legat la un capăt de furca *f*, iar la celălalt capăt fiind înfăşurat pe discul *V* fixat pe axul cilindrului *c*. Diametrul discului *V* s-a ales astfel ca pentru o deplasare a greutăţii mobile G_3 cu 20 mm — corespunzătoare unei creşteri a efortului unitar din epruvetă cu 1 kgf/mm² — pe diagrama înregistrată fotografic să se obţină după direcţia axei σ o deplasare egală cu 10 mm.

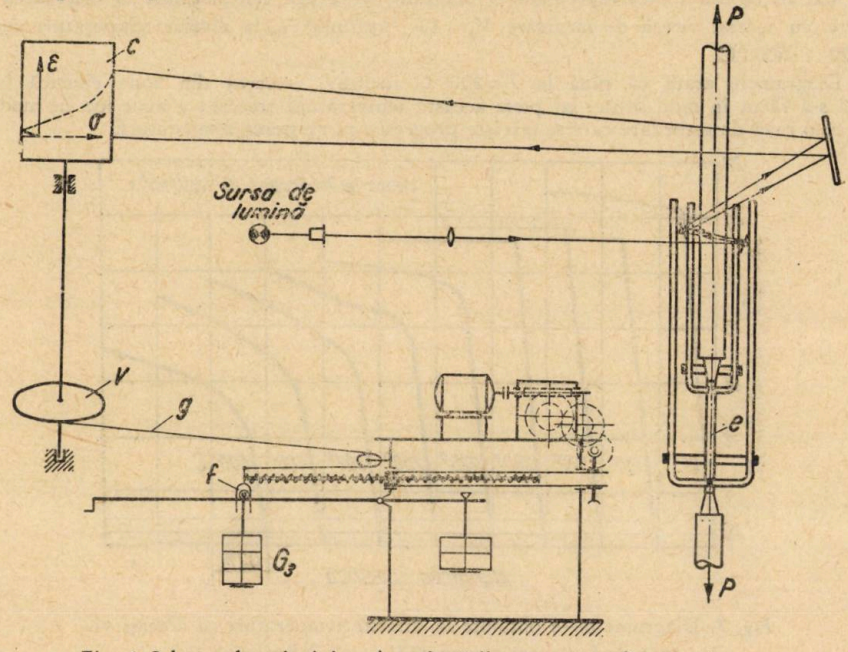


Fig. 6. Schema de principiu a înregistrării automate a diagramei σ—ε.

Pentru a obține diagrame σ—ε la o scară potrivită, factorul de aplificare optică a deformației epruvetei a fost redus de la valoarea inițială $k=1\,000$ — folosită pentru înregistrarea diagramelor de fluaj — la $k=200$, prin schimbarea prismelor originale ale oglinzilor extensometrului Martens cu prisme având diagonala de cinci ori mai mare.

Astfel, mărimile ε și σ din diagramele înregistrate au rezultat la scările : $\varepsilon=0{,}1\%\triangleq$ $\triangleq 20$ mm și $\sigma=1$ kgf/mm$^2\triangleq 10$ mm.

3. OȚELUL EXAMINAT

Epruvetele folosite în această lucrare (*fig. 5*) au fost prelevate dintr-o tablă de 16 mm grosime din oțel OLK 1 (STAS 2883-62) folosit în construcția cazanelor cu abur având următoarea analiză chimică : 0,15% C ; 0,38% Mn ; 0,29% P ; 0,25% S ; 0,25% Cu ; Si urme. Din analiza conținutului de gaze a rezultat : 0,0127 O_2 ; 0,0023 N_2 și 2,01 cm^3 H_2 (raportat la 100 g material de probă). Diametrul mediul al grăunților — determinată după metoda diametrului — a rezultat $dm=2{,}3\cdot 10^{-2}$ mm. Oțelul a fost încercat în stare de livrare.

La încercarea de tracțiune la temperatura normală, efectuată conform STAS 200-61, pe epruvete cu $d_0=10$ mm și $L_0=50$ mm s-au obținut următoarele rezultate (media a cinci încercări) : $\sigma_r=42$ kgf/mm^2, $\sigma_c=25{,}5$ kgf/mm^2, $\delta_5=35{,}3\%$; $Z=64\%$.

4. DETERMINAREA VARIAȚIEI LIMITEI DE CURGERE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ — ÎN DOMENIUL 20 ... 500 °C — PENTRU VITEZA DE ÎNCĂRCARE CONSTANTĂ $V_\sigma=10^{-1}$ KGF/MM$^2\cdot$S

4.1. În *figura 7* s-au reprezentat 9 diagrame σ—ε din cele obținute la încercarea a 63 epruvete, cu aceeași viteză de încărcare $V_\sigma=10^{-1}$ kgf/mm$^2\cdot$s, la diverse temperaturi cuprinse între 20 ... 500 °C.

Diagramele arată că pînă la $T=200$ °C inclusiv, trecerea din zona elastică în cea plastică s-a făcut în mod brusc, iar peste această temperatură trecerea a avut loc în mod continuu, cu o rază de recordare care se mărește progresiv cu creșterea temperaturii.

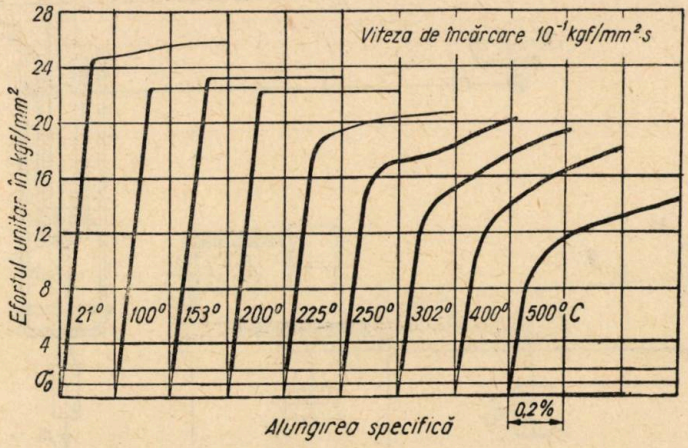


Fig. 7. Diagrame σ—ε obținute la diferite temperaturi cu aceeași viteză de încărcare constantă $V_\sigma=10^{-1}$ kgf/mm$^2\cdot$s.

Cu valorile mărimilor caracteristice σ_c (sau $\sigma_{0,2}$) ; $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$, determinate din cele 63 diagrame σ—ε, s-au trasat curbele de variaţie din *figurile 8* şi *9*. Curbele din *figura 8* s-au trasat pe baza rezultatelor obţinute la încercarea epruvetelor cu axa longitudinală paralelă cu direcţia de laminare a tablei (*L*), iar curbele din *figura 9* se referă la epruvetele cu axa normală pe direcţia de laminare (*N*). Pînă la temperatura T=220 °C, la care oţelul examinat a mai prezentat o limită de curgere aparentă, curba $\sigma_c = f(T)$ s-a trasat cu linie întreruptă. Peste temperatura de 220 °C s-a trasat cu linie continuă curba $\sigma_{0,2} = f(T)$.

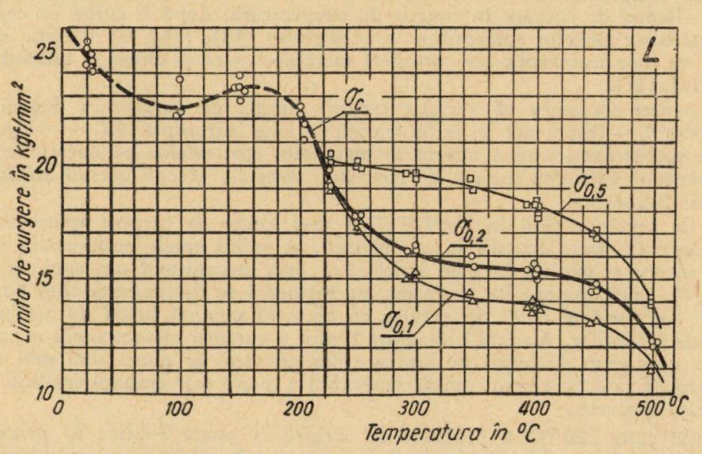


Fig. 8. Variaţia limitelor de curgere σ_c şi $\sigma_{0,2}$ şi variaţia eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$ în funcţie de temperatură, pentru epruvete cu axa paralelă cu direcţia de laminare.

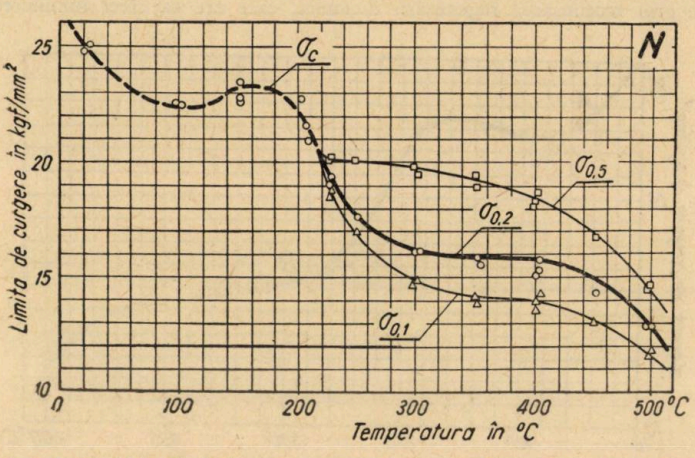


Fig. 9. Variaţia limitelor de curgere σ_c şi $\sigma_{0,2}$ şi variaţia eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$ în funcţie de temperatură, pentru epruvete cu axa normală pe direcţia de laminare.

Din compararea alurii şi valorilor ordonatelor curbei $\sigma_c \ldots \sigma_{0,2}=f(T)$ din *figura 8*, cu cea a curbei similare din *figura 9* rezultă că, din punct de vedere practic. valorile limitei de curgere σ_c, respectiv $\sigma_{0,2}$, nu au fost influenţate de poziţia axei epruvetelor faţă de direcţia de laminare.

4.2. În *figura 10* linia continuă reprezintă curba experimentală $\sigma_c \ldots \sigma_{0.2}=f(T)$ din *figura 8*; ramura acestei curbe aferentă temperaturilor sub 50 °C s-a racordat cu ramura corespunzătoare temperaturilor peste 300 °C prin linia întreruptă continuu descrescătoare.

Variaţia limitei de curgere în funcţie de temperatură, după o curbă ca cea experimentală este caracteristică aliajelor susceptibile la îmbătrînire [13], [14], iar variaţia după o curbă ca cea trasată cu linie întreruptă este specifică metalelor pure şi aliajelor insensibile la îmbătrînire [15], [16], [17].

Se poate deci considera că variaţia creşterii limitei de curgere în domeniul temperaturilor 50 ... 300 °C — raportată la curba trasată cu linie întreruptă *AB* — evidenţiază gradul de îmbătrînire suplimentar, care a apărut în materialul epruvetelor pe durata încercării peste eventuala îmbătrînire existentă înainte de încercare, respectiv efectul acestei îmbătrîniri asupra frînării mişcării dislocărilor.

Relativ la prezenţa pînă la $T=220$ °C a unei limite de curgere aparentă, respectiv a unei treceri bruşte din zona elastică în cea plastică, la oţelul moale policristalin examinat, s-a considerat că aceasta se explică în mod satisfăcător prin mecanismul conceput de L. Russell şi colaboratorii [4]. După ipoteza lor, curgerea macroscopică se declanşează abia după ce o anumită fracţiune din numărul total de grăunţi au ajuns să conţină benzi de lunecare, care pătrund în limitele grăunţilor. Această declanşare bruscă a curgerii macroscopice constă din extinderea subită a unui grup de benzi de lunecare din grăunţii de dimensiuni mai mari şi cu o orientare favorabilă faţă de efortul unitar tangenţial τ, peste toţi grăunţii întîlniţi în calea lor, pînă la suprafaţa epruvetei.

Dispariţia peste 220 °C a pragului de curgere se poate explica în primul rînd prin micşorarea rezistenţei opuse de suprafeţele limită dintre grăunţi în calea extinderii benzilor de lunecare, iar în al doilea rînd prin creşterea vitezei de difuziune a atomilor de carbon şi de azot ai „norilor" ce înconjoară liniile de dislocare, la valori care permit însoţirea unui număr din ce în ce mai mare de linii de dislocare de „norii" lor.

Creşterea pantei curbei de variaţie $\sigma_c \ldots \sigma_{0,2}=f(T)$ peste $T=400$ °C se poate explica pe de o parte prin accentuarea regenerării dinamice, care are ca efect înmuierea benzilor de

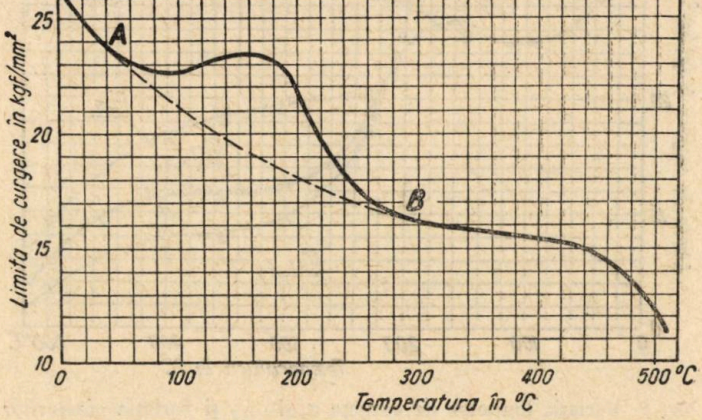


Fig. 10. Evidenţierea creşterii limitei de curgere a oţelului OLK 1 examinat datorită efectului de îmbătrînire.

lunecare, respectiv redobîndirea capacității lor de a se deforma în continuare, iar pe de altă parte, prin creșterea contribuției lunecărilor intergranulare la deformația totală, fapt dovedit la încercările de fluaj [18], [19], [20].

4.3. În diagramele din *figurile 8* și *9*, peste temperatura de 220 °C, alături de curba $\sigma_{0,2}=f(T)$ s-au trasat și curbele eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}=f_1(T)$ și $\sigma_{0,5}=f_2(T)$.

Creșterea diferenței ordonatelor $\Delta\sigma=\sigma_{0,1}-\sigma_{0,1}$ în domeniul în care ridicarea temperaturii provoacă o scădere importantă a efortului unitar la care se amorsează curgerea plastică este o dovadă a creșterii efectului întăririi prin deformație (ecruisare).

Scăderea progresivă a diferenței acestor ordonate în intervalul de temperatură 400 ... 500 °C reflectă micșorarea efectului întăririi. Aceasta se explică prin regenerarea dinamică, care începe să se manifeste la aceste temperaturi, chiar în cursul încercării.

5. VARIAȚIA LIMITEI DE CURGERE ÎN FUNCȚIE DE VITEZA DE ÎNCĂRCARE LA TEMPERATURILE : 24, 150, 250 ȘI 400 °C

5.1. Pentru examinarea influenței vitezei de încărcare V_σ asupra limitei de curgere a oțelului considerat, la temperaturile : 24, 150, 250 și 400 °C, s-au efectuat încercări cu V_σ de următoarele valori : 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} și 1 kgf/mm² · s. S-au executat în plus cîteva încercări cu $V_\sigma=0{,}374$ kgf/mm² · s la $T=24$ °C și cu $V_\sigma=0{,}612$ kgf/mm² · s la $T=250$ °C, precum și o singură încercare cu $V_\sigma=10^{-5}$ kgf/mm² · s la $T=400$ °C.

Viteza maximă de 1 kgf/mm² · s corespunde — conform standardelor STAS 200-67, ISO/R 82 și DIN 50-146 — vitezei maxime admise pentru încercările statice de tracțiune la temperatura normală. Viteza minimă s-a limitat la 10^{-4} kgf/mm² · s pentru ca durata încercării să nu ajungă mult prea mare. Pentru o încercare cu $V_\sigma=10^{-4}$ kgf/mm² · s durata încărcării pînă la $\sigma=20$ kgf/mm² este de cca 55 ore.

Rezultatele încercărilor efectuate la temperaturile : 20, 150, 250 și 400 °C cu $V_\sigma=10^{-1}$ kgf/mm² · s, expuse în cadrul punctului 4, al acestei lucrări au fost utilizate și la această comparație.

5.2. În *figura 11* s-au redat 5 din cele 32 diagrame σ—ε obținute la temperatura normală ($T=24$ °C) cu viteze de încărcare diferite.

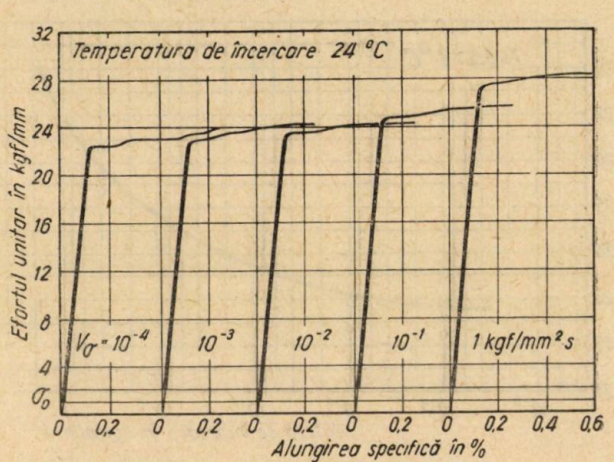


Fig. 11. Diagrame σ—ε obținute la temperatura normală cu viteze de încărcare diferite.

Toate diagramele arată o trecere bruscă din zona elastică în cea plastică. O mică racordare se observă numai la diagrama aferentă vitezei maxime ($V_\sigma = 1$ kgf/mm² · s). Astfel s-a putut admite că în domeniul vitezelor de încărcare cercetat deformația plastică s-a desfășurat după mecanismul lui L. Russell și colaboratorii.

Din *figura 11* se mai observă că limita de curgere aparentă σ_c la temperatura normală, crește cu viteza de încărcare. Aceasta se explică prin faptul că formarea și înmulțirea benzilor de lunecare este un proces termic activat și deci efortul unitar la care se declanșează curgerea macroscopică este cu atît mai mare, cu cît viteza de încărcare este mai mare, respectiv cu cît timpul disponibil pentru activarea termică a procesului de curgere la valoarea corespunzătoare a efortului unitar este mai scurt.

Pe baza valorilor σ_c determinate din cele 32 diagrame obținute, în *figura 12* s-a trasat curba de variație $\sigma_\sigma = f(V_\sigma)$. Se observă că pentru $V_\sigma = 10^{-4}$ kgf/mm² · s tangenta la curbă este aproape orizontală, adică limita de curgere atinge o valoare minimă. Față de această valoare a limitei de curgere cea corespunzătoare vitezei $V_\sigma = 1$ kgf/mm² · s este cu 18,4% mai mare.

5.3. *Figura 13* reprezintă o parte din diagramele σ—ε, înregistrate în cursul încercărilor efectuate la $T = 150$ °C cu diferite viteze V_σ.

Alura acestor diagrame arată că la $T = 150$ °C — datorită creșterii mobilității atomilor de carbon și azot — procesul de îmbătrînire a ajuns în cursul încercărilor în faze cu atît mai avansate cu cît viteza V_σ a fost mai mică, respectiv durata încercării mai mare.

Valoarea maximă a limitei de curgere fiind obținută pentru $V_\sigma = 10^{-3}$ kgf/mm² · s rezultă că la încercarea respectivă efectul de blocare a liniilor de dislocare și a benzilor de lunecare — produs pe de o parte de „norii" ce înconjoară liniile de dislocare, iar pe de altă parte de obstacolele dispersate din planele de lunecare — a fost cel mai puternic.

Diagrama σ—ε obținută cu $V_\sigma = 10^{-4}$ kgf/mm² · s, respectiv cu o durată de încercare de peste 55 ore, arată, pe lîngă dispariția trecerii bruște din zona elastică în cea plastică, o micșorare însemnată a efortului unitar la care s-a demarat curgerea macroscopică, față de eforturile unitare corespunzătoare din celelalte diagrame. Aceasta se poate explica, în primul rînd, prin apariția unor surse de linii de dislocare cu un efort unitar critic mai mic — ca urmare a

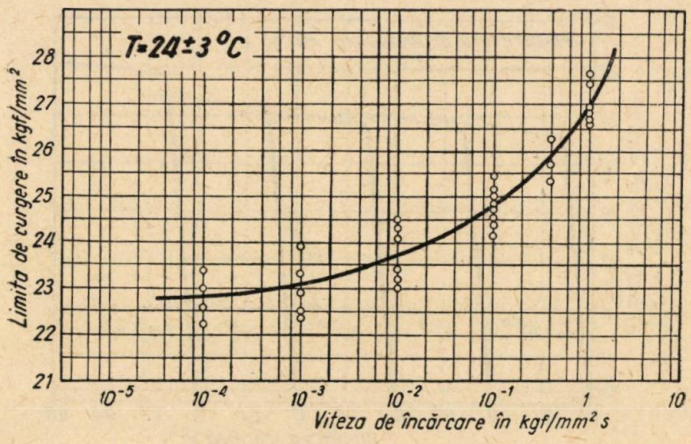


Fig. 12. Variația limitei de curgere aparentă σ_c în funcție de viteza de încărcare, la temperatura normală.

procesului de coagulare a carburii de fier în particule mai mari şi creşterii distanţelor între ele — şi, în al doilea rînd, prin micşorarea cu timpul a rezistenţei opuse de unele suprafeţe limită dintre grăunţi în calea extinderii benzilor de lunecare.

Cu valorile limitelor de curgere σ_σ (sau $\sigma_{0,2}$), determinate din cele 24 diagrame σ—ε obţinute, în *figura 14* s-a trasat curba de variaţie $\sigma_{0,2} \ldots \sigma_c = f(V_\sigma)$.

Se menţionează că maximul acestei curbe în dreptul vitezei $V_\sigma = 10^{-3}$ kgf/mm² · s este strîns legat de maximul la 180 °C — a curbei din *figura 10*, corespunzătoare vitezei $V_\sigma = 10^{-1}$ kgf/mm² · s. Comparativ, cele două maxime arată că gradul optim de dispersie al obstacolelor din punct de vedere al frînării liniilor de dislocare şi a benzilor de lunecare, care la 180 °C s-a realizat pentru viteza $V_\sigma = 10^{-1}$ kgf/mm² · s, la $T = 150$ °C s-a produs pentru $V_\sigma = 10^{-3}$ kgf/mm² · s.

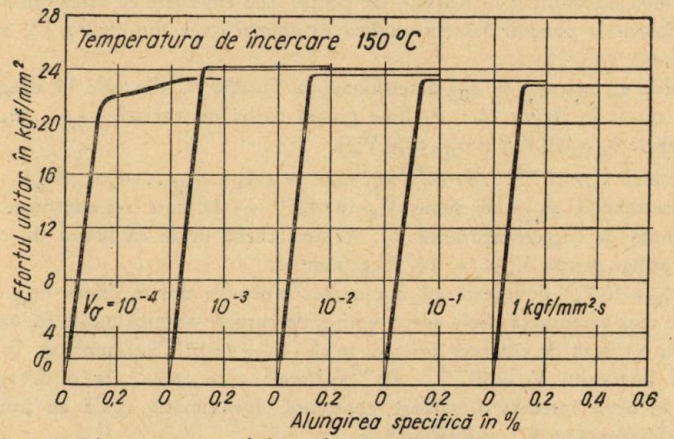


Fig. 13. Diagrame σ—ε obţinute la temperatura $T = 150$ °C cu viteze de încărcare diferite.

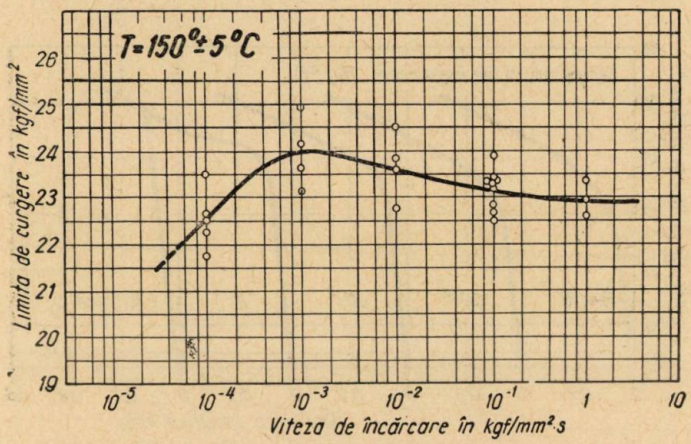


Fig. 14. Variaţia limitei de curgere în funcţie de viteza de încărcare, la temperatura $T = 150$ °C.

5.4. *Figura 15* reprezintă o serie de diagrame σ—ε determinate la temperatura T=250 °C cu viteze V_σ diferite. Aceste diagrame arată că trecerea din zona elastică în cea plastică se face în mod continuu — cu excepţia celei obţinute cu V_σ =1 kgf/mm² · s — iar efortul unitar la care apare curgerea macroscopică scade cu micşorarea vitezei de încărcare.

Din compararea diagramelor σ—ε din *figura 15* cu cele din *figura 7*, rezultă că micşorarea vitezei V_σ la aceeaşi temperatură are asupra procesului de deformaţie un efect echivalent cu creşterea temperaturii la încercările efectuate cu aceeaşi viteză de încărcare. Astfel diagramele σ—ε obţinute la T=250 °C cu V_σ =1, 10^{-3} şi 10^{-4} kgf/mm² · s se aseamănă ca alură cu diagramele determinate cu viteza V_σ=10^{-1} kgf/mm² · s la temperaturile : 200, 302 şi 400 °C.

Pentru încercarea executată cu V_σ=1 kgf/mm² · s se consideră că curgerea macroscopică s-a desfăşurat după mecanismul L. Russell, iar pentru cele efectuate cu viteze mai mici, conform mecanismului descris la punctul 5.3 (la analiza diagramei σ—ε din figura 13, aferentă vitezei V_σ=10^{-4} kgf/mm² · s).

Cu valorile σ_c, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$ determinate la T=250 °C din cele 19 diagrame σ—ε înregistrate, s-au trasat în *figura 16* : cu linie groasă curba de variaţie $\sigma_{0,2}$ ... σ_c=$f(V_\sigma)$ iar cu linie subţire curbele $\sigma_{0,1}$=$f_1(V_\sigma)$ şi $\sigma_{0,5}$=$f_2(V_\sigma)$.

În intervalul V_σ=10^{-4} ... 6 · 10^{-1} kgf/mm² · s curba $\sigma_{0,2}$ ... σ_c=$f(V_\sigma)$ se referă la limita de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$, iar peste V_χ=6 · 10^{-1} — la care s-a constatat prima trecere bruscă — la limita de curgere aparentă σ_c. Această curbă arată că limita de curgere minimă şi constantă se atinge pentru $V_\sigma \leq$ 4 · 10^{-3} kgf/mm² · s.

Curba $\sigma_{0,1}$=$f_1(V_\sigma)$ dovedeşte că micşorarea efortului unitar limită $\sigma_{0,1}$, cu descreşterea vitezei V_σ, este mai accentuată decît cea a limitei de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ şi că valoarea minimă se obţine pentru o viteză de cca zece ori mai mică (V_σ =4 · 10^{-4} kgf/mm² · s). În schimb, curba $\sigma_{0,5}$=$f_2(V)$, în intervalul V_σ =10^{-4} ... 10^{-1} kgf/mm² · s se reduce la o dreaptă orizontală, adică $\sigma_{0,5}$ are în acest interval o valoare constantă, aproximativ egală cu limita de curgere aparentă σ_c determinată cu V_σ=1 kgf/mm² · s.

La încercările efectuate cu V_σ=0,612 kgf/mm² · s s-au obţinut limite de curgere aparente σ_c — egale deci şi cu $\sigma_{0,5}$ — care se înscriu bine pe curba $\sigma_{0,2}$ ... σ_c=$f(V_\sigma)$. Aceste valori fiind

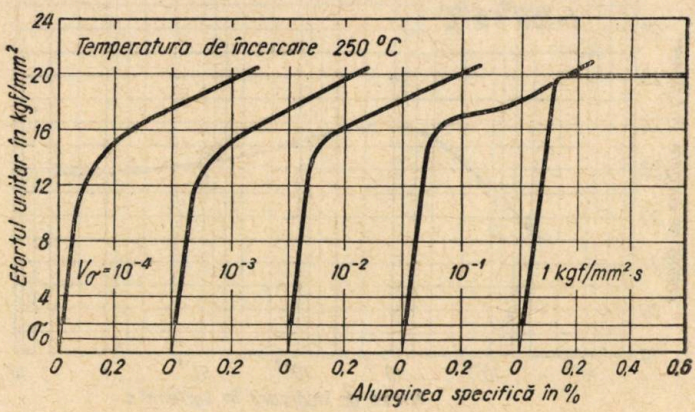


Fig. 15. Diagrame σ—ε obţinute la temperatura T=250 °C cu viteze de încărcare diferite.

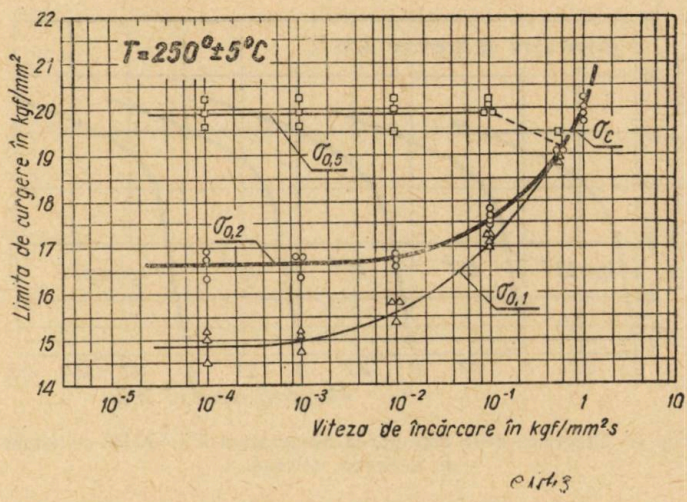


Fig. 16. Variaţia limitelor de curgere $\sigma_{0,2}$ şi σ_c şi variaţia eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$ în funcţie de viteza de încărcare la temperatura $T=250$ °C.

sensibil mai mici decît ordonata porţiunii orizontale a curbei $\sigma_{0,5}$ în intervalul $V_\sigma = 10^{-1} \ldots$ 1 kgf/mm² · s, curba $\sigma_{0,5}$ s-a aproximat pînă la $V_\sigma = 0{,}6$ kgf/mm² · s printr-o linie dreaptă întreruptă, iar în restul intervalului s-a considerat identică cu curba $\sigma_c = f(V_\sigma)$.

Descreşterea pronunţată a curbei $\sigma_{0,1} = f_1(V_\sigma)$ cu micşorarea vitezei V_σ indică, că la $T=250$ °C, procesul deformaţiilor plastice relativ mici este puternic termic activat, adică o parte din obstacolele care frînează mişcarea liniilor de dislocare sînt instabile.

Dispariţia completă a zonei descrescătoare la curba $\sigma_{0,5} = f_1(V_\sigma)$ — cu excepţia domeniului $V_\sigma = 10^{-1} \ldots 1$ kgf/mm² · s — arată că la atingerea unei deformaţii plastice de 0,5%, toate obstacolele care au frînat mişcarea liniilor de dislocare în oţelul examinat, au devenit termostabile, deci în domeniul vitezelor V_σ cercetat, efortul unitar $\sigma_{0,5} = 19{,}9$ kgf/mm² · s are o valoare constantă independentă de viteza de încărcare, respectiv de durata încercării.

5.5. În *figura 17* s-a reprodus o serie de diagrame obţinute la $T=400$ °C cu viteze V_σ diferite. Diagramele arată că trecerea din zona elastică în cea plastică se face pentru toate vitezele V_σ în mod continuu, iar efortul unitar la care apare curgerea plastică descreşte cu micşorarea vitezei V_σ.

Pe baza valorilor $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$, obţinute din cele 25 diagrame σ—ε înregistrate, în *figura 18* s-au trasat curbele de variaţie $\sigma_{0,2} = f(V_\sigma)$; $\sigma_{0,1} = f(V_\sigma)$; $\sigma_{0,5} = f(V_\sigma)$.

Din compararea ordonatelor acestor curbe cu cele ale curbelor de variaţie din *figura 8*, rezultă că valorile aceloraşi eforturi unitare limită, determinate cu aceeaşi viteză $V_\sigma = 10^{-1}$ kgf/mm² · s la $T=350$ °C şi 450 °C, sînt practic egale cu cele obţinute la aceeaşi temperatură $T=400$ °C cu vitezele $V_\sigma = 1$ kgf/mm² · s respectiv $V_\sigma = 10^{-3}$ kgf/mm² · s. *Figura 18* mai arată că toate curbele de variaţie au practic aceeaşi pantă.

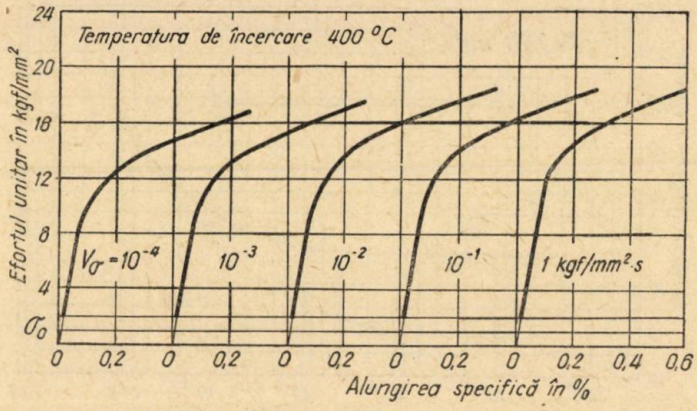


Fig. 17. Diagrame σ—ε obținute la temperatura T=400 °C cu viteze de încărcare diferite.

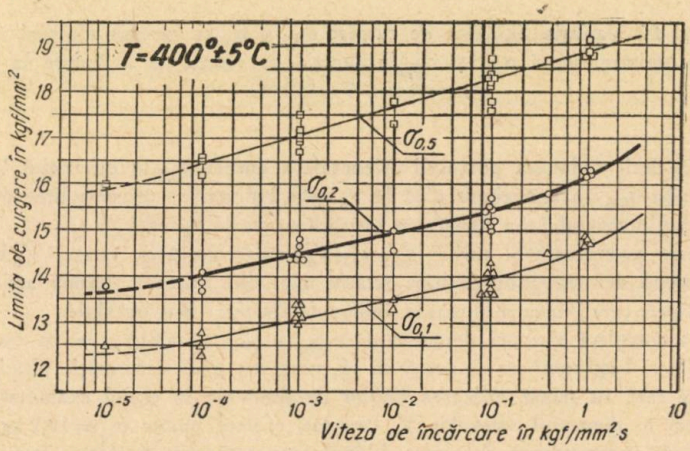


Fig. 18. Variația limitei de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ și variația eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$ și $\sigma_{0,5}$, în funcție de viteza de încărcare la temperatura T=400 °C.

Descreșterea continuă — în domeniul $V_\sigma = 10^{-4} \ldots 1$ kgf/mm² · s a curbelor de variație cu micșorarea vitezei V_σ — arată că nici viteza $V_\sigma = 10^{-4}$ kgf/mm² · s nu este suficient de mică la temperatura de 400 °C pentru ca să se atingă valorile minime ale eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$, $\sigma_{0,2}$, și $\sigma_{0,5}$, respectiv să se ajungă la stabilitate termică a obstacolelor din calea mișcării dislocărilor. Considerînd și porțiunile din stînga ale curbelor de variație — trasate cu linie întreruptă pe baza rezutatelor unei singure încercări efectuate cu $V_\sigma = 10^{-5}$ kgf/mm² · s — se remarcă micșorarea pantei acestor curbe, ordonatele lor tinzînd spre valorile minime ale eforturilor unitare limită respective.

6. CONCLUZII

— Valorile limitelor de curgere σ_c şi $\sigma_{0,2}$ ale oţelului moale examinat, determinate în intervalul de temperatură 20 . . . 500 °C, cu aceeaşi viteză de încărcare constantă $V_\sigma = 10^{-1}$ kgf/mm^2 · s, nu au fost influenţate de poziţia axei epruvetei faţă de direcţia de laminare a tablei.

— Rezultatele obţinute la $T = 24$ °C cu viteze de încărcare diferite evidenţiază o scădere de aproape 20% a limitei de curgere corespunzătoare vitezei de încărcare $V_\sigma = 10^{-4}$ kgf/mm^2 · s faţă de cea aferentă vitezei $V_\sigma = 1$ kgf/mm^2 · s.

— Rezultatele încercărilor la $T = 150$ °C dovedesc că, pentru oţelul examinat, în domeniul vitezelor cercetate, nu s-a putut determina o valoare minimă stabilă a limitei de curgere, aşa cum a rezultat la temperatura normală (*fig. 12*) şi la temperatura $T = 250$ °C (*fig. 16*).

— Rezultatele obţinute la $T = 250$ °C evidenţiază că valoarea minimă şi constantă a unui efort unitar limită se atinge cu o viteză de încărcare cu atît mai mică cu cît deformaţia plastică corespunzătoare este mai mică, iar descreşterea unui efort unitar limită cu micşorarea vitezei de încărcare este cu atît mai pronunţată cu cît deformaţia plastică aferentă este mai mică.

— Rezultatele încercărilor efectuate la $T = 400$ °C arată că, pentru oţelul examinat, limita de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ şi eforturile unitare limită $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$ cresc continuu în intervalul $V_\sigma = 10^{-4}$ . . . 1 kgf/mm^2 · s deci valoarea minimă a acestor eforturi unitare corespunde unor viteze $V_\sigma < 10^{-4}$ kgf/mm^2 · s.

— Dependenţa relativ mare a valorii limitei de curgere a unui oţel moale de viteza de încărcare, la diverse temperaturi — inclusiv la cea normală — evidenţiază necesitatea executării tuturor încercărilor la tracţiune cu o anumită viteză de încărcare, atît pentru a putea face compararea din punct de vedere calitativ a două sau mai multe oţeluri, cît şi pentru aprecierea uniformităţii calităţii unui anumit oţel.

— Pentru calculul de rezistenţă al elementelor de construcţii din oţel moale, solicitate static, ar fi foarte utilă determinarea *limitei de curgere minime a oţelului,* încercîndu-l cu o viteză de încărcare pentru care pe curba de variaţie $\sigma_c = f(V_\sigma)$ îi corespunde un punct situat pe ramura orizontală. Numai în acest caz se poate conta pe respectarea coeficientului de siguranţă admis, care în raport cu limita de curgere coboară în zilele noastre pînă la 1,5 sau chiar 1,3.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Siebel, N. Ludwig (1955): *Handbuch der Werkstoffprüfung.* Zweiter Band. *Die Prüfung der metallischen Werkstoffe,* Zweite Auflage, Springer Verlag, Berlin.
2. E. Siebel, S. Schwaigerer (1939): Einfluss der Prüfbedingungen auf die Ausbildung der Streckgrenze bei weichem Flussstahl. *Archiv für Eisenhüttenwesen,* 13, *1,* Juli.

3. E. Houdremont, H. J. Wiester (1956) : *Handbuch der Sonderstahlkunde,* Erster Band, Dritte Auflage, Springer Verlag, Berlin.
4. T. L. Russell, D. S. Wood, D. S. Clark (1961) : The influence of grain size on the yield phenomenon in steel. *Acta Metalurgica,* 9, *12.*
5. A. Kochendörfer (1963) : Physikalische Grundlagen der Formänderungsfestigkeit der Metalle. *Stahleisen Sonderberichte, 5,* Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf.
6. A. Krisch, R. Schweitzer (1963) : Einfluss der Prüfmaschine auf die Dehngeschwindigkeit beim Zugversuch, *Stahl u. Eisen,* 83, *5.*
7. A. Krisch, R. Schweitzer (1963) : Die Kenngrössen der Zugprüfmaschinen und ihr Einfluss auf die Dehngeschwindigkeit an der unteren Streckgrenze, *Stahl u. Eisen,* 83, *5.*
8. W. Späth (1938) : *Physik der mechanischen Werkstoffprüfung,* Springer Verlag, Berlin.
9. H. Deutler, B. Jakoby (1944) : Selbststätige Regelung der Belastungsgeschwindigkait bei Zugversuchen. *Stahl u. Eisen,* 64, *18.*
10. A. B. Litvin (1958) : Diagrama rastiajeniia stali prin neposredsvernom nagrujenii. *Zavodskaia Laboratoriia,* 24, *10.*
11. E. A. Davis (1938) : The effect of speed of testing and rate of loading and the yielding of mild steel, *Journal of Applied Mechanics,* December.
12. I. Hajdu, Al. Ţigănoiu (1964) : Determinarea limitei de curgere a unor oţeluri cu conţinut redus de carbon, în intervalul de temperatură 20 ... 400 °C, prin metoda încărcării progresive. *A IV-a consfătuire de sudură şi încercări de metale,* Timişoara 12—15.X.1962. Caietul II/3, p. 33—48 I.D.T., Bucureşti.
13. M. J. Manjoire (1950) : Effect of rate of strain on the flow stress of gas turbine alloys at 1 200 and 1 500 F, *Proceedings Am. Soc. Testing Mat.,* 50.
14. V. A. Pavlov (1962) : *Fiziceskie osnovî plasticeskoi deformaţii metallov.* Izd. Akademii Nauk SSSR, Moskva.
15. Fr. Seitz (1943) : *The physics of metals.* Mc. Graw-Hill Book, New York.
16. A. Seeger (1958) : *Kristallplastizität.* Handbuch der Physik, Band VII, Teil 2, *Kristallphysik* II. Springer Verlag, Berlin.
17. N. A. Sapoşnikov (1951) : *Mehaniceskie ispitaniia metallov.* Maşghiz, Moskva.
18. I. .A. Oding (1958) : *Strukturnaia teoriia polzucesti metallov.* Sovremennîe problemi metalurghii. Isd. Akademii Nauk SSSR, Moskva.
19. I. A. Oding, V. S. Ivanova, V. V. Burdukskii, V. N. Geminov (1959) : *Teoriia polzucesti i dlitelnoi procinosti metallov.* Metallurgizdat, Moskva.
20. F. Garofalo, L. Zwell, A. S. Keh, S. Weissmann (1961) : Substructure formation in iron during creep at 600 °C. *Acta Metalurgica,* 9, *8.*

Lucrare primită la 3 noiembrie 1968.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL INFLUENȚEI TEMPERATURII DE REVENIRE ASUPRA REZISTENȚEI LA OBOSEALĂ ȘI A ALTOR CARACTERISTICI MECANICE ALE OȚELURILOR DE ÎMBUNĂTĂȚIRE

PARTEA a II-a*

A. BERNATH, ST. MORARIU

Baza de cercetări științifice a Academiei R. S. România, Timișoara

La Centrul de cercetări tehnice din Timișoara al Academiei R. S. România, au fost întreprinse cercetări sistematice pentru determinarea rezistenței la oboseală, pe epruvete netede și epruvete cu crestături în funcție de temperatura de revenire, la diferite oțeluri de construcție.

Prezentul studiu este continuarea cercetărilor efectuate în cursul anului 1966 [2] și în referat sînt cuprinse rezultatele experimentale obținute pe șase sortimente noi de oțeluri aliate.

Studii și cercetări de metalurgie, Tomul **14**, *nr. 1, 1969.*

Prezentul studiu constituie continuarea unor cercetări întreprinse în anul 1966 asupra influenței variației temperaturii de revenire, după călire, asupra diferitelor caracteristici mecanice ale oțelurilor de îmbunătățire, printre care și a rezistenței la oboseală, determinată pe epruvete netede și pe epruvete cu crestături. Studiul a fost inițiat pornind de la constatarea că dintre diferitele influențe pe care le suferă oțelurile în cursul procesului fabricației, un rol deosebit revine tratamentelor termice. Această influență, la oțelurile îmbunătățite, poate deveni mai importantă decît influența compoziției chimice și a proprietăților ereditare ale oțelurilor.

Acest lucru, constatat și cu altă ocazie [1], a devenit deosebit de clar în urma rezultatelor obținute în prima parte a acestui studiu [2], efectuat asupra a șase sortimente de oțeluri de îmbunătățire (3 sortimente de oțeluri carbon și 3 sortimente de oțeluri aliate). În continuare, în cercetările ale căror rezultate se expun în prezenta lucrare, s-au studiat alte șase sortimente de oțeluri de îmbunătățire aliate, dintre care unele manifestă o susceptibilitate pronunțată la fragilitate de revenire.

---

* Traducerea acestui articol este publicată în „Revue roumaine des sciences techniques. Série de métallurgie", nr. 1/1969.

Sortimentele examinate, livrate de CSR au fost : 36 MoCN 10, 38 SC 15, 28 TMC 12, 35 M 16, 35 CMS 13 şi 50 VC 11. Oţelurile, a căror compoziţie chimică este dată în *tabela 1*, corespund în general condiţiilor prescrise în STAS 791-66 *.

Tabela 1

Compoziţia chimică a oţelurilor examinate

Seria	Sortiment	Compoziţia chimică										
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Cu	S	P
141	36 MoCN 10	0,33	0,33	0,60	1,03	1,16	0,26	—	—	—	0,010	0,020
142	38 SC 15	0,38	1,30	0,42	1,34	0,28	—	—	—	0,10	0,008	0,012
143	28 TMC 12	0,41	0,37	0,98	1,04	0,08	—	—	0,17	0,16	0,012	0,022
144	35 M 16	0,34	0,31	1,95	0,05	0,04	—	—	—	0,15	0,013	0,026
145	35 CMS 13	0,35	1,40	0,94	1,26	0,07	—	—	—	0,15	0,008	0,019
146	50 VC 11	0,49	0,44	0,66	1,17	0,06	0,04	0,10	—	0,13	0,009	0,017

Oţelurile studiate au fost supuse mai întîi unui tratament termic de normalizare, pentru obţinerea unei structuri suficient de fină, după care a urmat un tratament de îmbunătăţire — călire plus revenire — respectîndu-se condiţiile generale de tratament termic prescrise în STAS, lărgind însă intervalul temperaturilor de revenire şi procedînd la o determinare mai precisă a temperaturilor şi duratelor de tratament. Temperaturile de revenire au fost variate la toate oţelurile, între 450° ... 700 °C (interval ce cuprinde pe cel recomandat în STAS), în trepte de 50 °C, formîndu-se astfel cîte şase serii, diferit tratate la fiecare sortiment de oţel. Temperaturile de transformare au fost stabilite prin măsurători dilatometrice, temperaturile de tratament fiind stabilite astfel încît temperatura de transformare Ac_3 să fie depăşită cu aproximativ 100 °C la normalizare şi aproximativ 50 °C la călire. Această rezervă este necesară pentru a ţine seamă de diferenţa dintre viteza de încălzire din dilatometru (viteză mică) şi cea din cuptorul de tratament (viteză mare), neuniformitatea regimului de temperatură din cuptor etc. Duratele de menţinere la temperatura de normalizare, călire şi revenire au fost stabilite conform [3], [4]. Condiţiile de tratament termic sînt date în *tabela 2* **.

Caracterul structurii finale, obţinute după revenirea la diferite temperaturi a oţelurilor călite studiate, a fost pus în evidenţă prin atac metalografic cu acid

* Unele oţeluri au fost livrate pe baza standardelor în vigoare la data efectuării încercărilor, însă diferenţele în compoziţia chimică, faţă de actualele standarde, sînt neînsemnate.

** Epruvetele folosite pentru încercări mecanice au fost tratate în stare degroşată, cu diametrul de 16 mm, dimensiune pe care au avut-o şi probele metalografice ; epruvetele folosite pentru măsurători dilatometrice au avut diametrul de 7 mm.

azotic în soluție alcoolică 2%. Pentru exemplificare, în *figura 1* se arată structurile obținute în urma călirii la 840 °C/apă și revenirii la diferite temperaturi a unui oțel 50 VC 11.

Deosebirea principală între structurile obținute prin revenire la temperaturi diferite, păstrînd toate caracterul acicular al martensitei, constă în gradul diferit de dispersie a fazelor care compun structura. Amestecurile de ferită — carburi, rezultate în urma revenirii, sînt cu atît mai puțin disperse cu cît temperatura de revenire este mai ridicată [4]. La revenirile efectuate la temperaturi mai ridicate (la oțelurile studiate la 650 °C și 700 °C) se observă tendința de globulizare a cementitei din perlită (*fig. 1*).

Structurile de revenire ale diferitelor sortimente de oțeluri prezintă, la aceeași temperatură de revenire, un grad diferit de dispersie a constituienților (cea mai fină structură se observă la oțelul 28 TMC 12) și o colorare de intensitate diferită în urma atacului metalografic (cea mai slabă colorare la oțelul 35 CMS 13). Aceste diferențe între structurile de revenire ale oțelurilor studiate se datoresc separării diferite a carburilor la temperaturile de revenire.

Pentru determinarea caracteristicilor mecanice au fost confecționate epruvete cu diametrul de ϕ 8 mm și anume :

— pentru încercarea la tracțiune epruvete cu $l/d = 10$;

— pentru încercări la oboseală epruvete netede (torice) și cu crestături (cu un factor de formă $\alpha_K = 3{,}6$).

Încercările de tracțiune au fost executate pe o mașină de 10 tf, ridicîndu-se curbele reale de tracțiune. Pe epruvetele de tracțiune și pe o parte din epruvetele de oboseală, au fost efectuate în prealabil încercări de duritate (HV). Încercările de oboseală ale epruvetelor netede și cu crestături s-au efectuat pe mașini de încovoiere rotativă (3 000 rpm), cu epruvete în consolă. Pentru a reduce volumul de epruvete încercate la oboseală, pentru care, la cele 72 de serii încercate prin metoda clasică, ridicarea curbei de durabilitate, ar fi necesitat 1 000—1 200 de epruvete *, s-a recurs la o metodă „rapidă" de încercare, cu solicitări de amplitudine crescătoare, o variantă a metodei Prot, bazată pe încercări la trei viteze de solicitare [5], [6], [7], folosind în acest scop mașini cu sarcină crescătoare [5]. Această metodă a permis reducerea apreciabilă a duratei încercării (cu aprox. 80%) și a volumului de epruvete (cu aprox. 50%), fără a pierde din precizia determinării relative a rezistenței la oboseală. La unele serii s-au efectuat încercări de control printr-o metodă prescurtată, cu solicitări de amplitudine constantă „pas cu pas" (Step test method [7]), rezultatele diferind cu $\pm(1 \ldots 8)\%$, ordinul de mărime a abaterii standard a rezistenței la oboseală la oțelurile examinate.

* Fără a fi putut formula pretenții deosebite asupra preciziei determinărilor, care nu au un caracter statistic ; încercări statistice ar reclama desigur un volum și mai mare de probe.

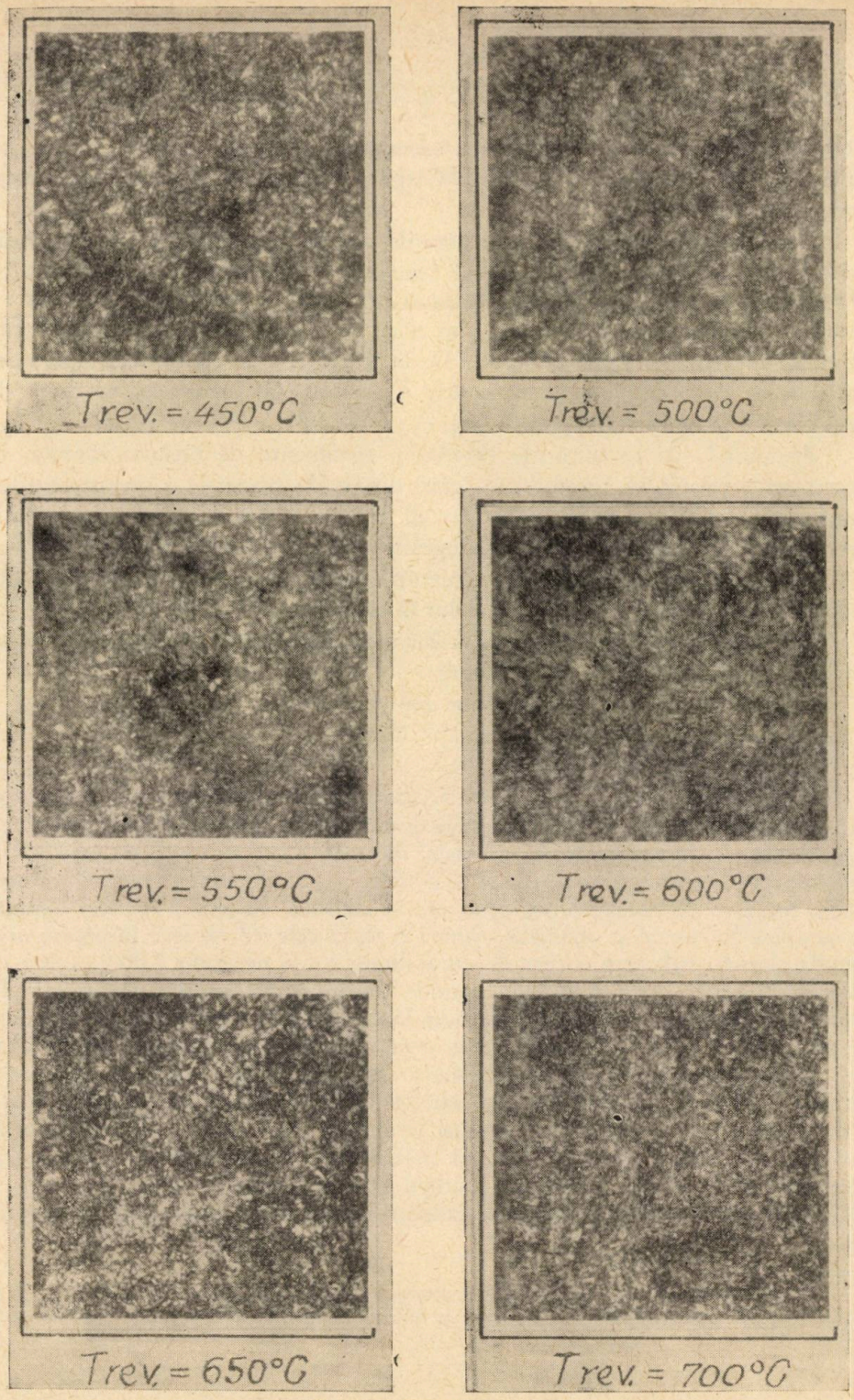


Fig. 1. Microstructura oţelului 50 VC 11 călit şi revenit la diferite temperaturi T_{rev} (500 : 1).

Tabela 2

Tratamentele termice aplicate

Nr. crt.	Notația	Marca oțelului	Temp. de transform. Ac_3	Normalizare		Călirea			Revenire			
				°C	Menținere min.	°C	Menținere min.	Mediu răcire	Nr. probă	°C	Menținere ore	Mediu răcire
1	141	36 MoCN 10	775	870	20	820	30	apă	5	450	1	aer
									3	500	1	aer
									2	550	1	aer
									1	600	1	aer
									6	650	1	aer
									4	700	1	aer
2	142	38 SC 15	810	920	20	860	30	ulei	5	450	1	ulei
									3	500	1	ulei
									2	550	1	ulei
									1	600	1	ulei
									6	650	1	ulei
									4	700	1	ulei
3	143	28 TMC 12	810	900	20	850	30	ulei	5	450	1	ulei
									3	500	1	ulei
									2	550	1	ulei
									1	600	1	ulei
									6	650	1	ulei
									4	700	1	ulei
4	144	35 M 16	755	860	25	800	30	ulei	5	450	1	apă
									3	500	1	apă
									2	550	1	apă
									1	600	1	apă
									6	650	1	apă
									4	700	1	apă
5	145	35 CMS 13	800	910	25	890	30	ulei	5	450	1	ulei
									3	500	1	ulei
									2	550	1	ulei
									1	600	1	ulei
									6	650	1	ulei
									4	700	1	ulei
6	146	50 VC 11	795	890	20	840	30	ulei	5	450	1	apă
									3	500	1	apă
									2	550	1	apă
									1	600	1	apă
									6	650	1	apă
									4	700	1	apă

Metoda de încercare expusă şi în [2] este arătată schematic în *figura 2*. Pe baza unor consideraţii teoretice şi experimentale [5], [6], [7], rezultă că în cazul încercării unor probe la oboseală la solicitări cu amplitudine crescătoare, rezistenţa finală σ_u, la care se produce ruperea probei, este legată de limita de oboseală la solicitări cu amplitudine constantă σ_{-1} (determinată din curba de durabilitate) şi de viteza de creştere a solicitării u, prin relaţia :

$$\sigma_u = \sigma_{-1} + p \sqrt[m]{u}$$

unde p şi m sînt constante. Întrucît pentru marea majoritate a oţelurilor $m \approx 3$, relaţia de mai sus reprezintă în coordonatele $\sigma_u - \sqrt[3]{u}$ o dreaptă (*fig. 2*). Pentru o precizie mai bună s-au încercat la fiecare dintre cele trei viteze u cîte 2—3 epruvete, punctele de pe figură reprezentînd media rezultatelor. Dreapta a fost trasată prin metoda celor mai mici pătrate, abaterile de la rectiliniaritate nefiind concludente în limitele de precizie ale determinărilor, ceea ce confirmă ipoteza adoptată $m \approx 3$. Prin extrapolare la $u = 0$ s-a obţinut rezistenţa la oboseală σ_{-1}.

Variaţia diferitelor caracteristici mecanice în funcţie de temperatura de revenire folosită este reprezentată, pentru oţelurile cercetate, în *figurile 3—10*. În aceste figuri sînt trasate variaţiile următoarelor caracteristici mecanice : alungirea la rupere δ_r (tracţiune), contracţia transversală la rupere ψ_r (tracţiune), limita de curgere σ_c (tracţiune), rezistenţa la rupere convenţională σ_r (tracţiune), rezistenţa la rupere reală σ'_r (tracţiune), duritatea după Vickers HV, limita de oboseală pe epruvete netede σ_{-1} (încovoiere rotativă), limita de oboseală pe epruvete cu crestături σ_{-1k} (încovoiere rotativă) şi rezilienţa ISO-V.

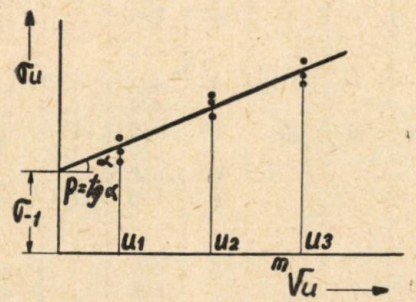


Fig. 2. Determinarea limitei de oboseală prin încercări cu solicitare cu amplitudine crescătoare.

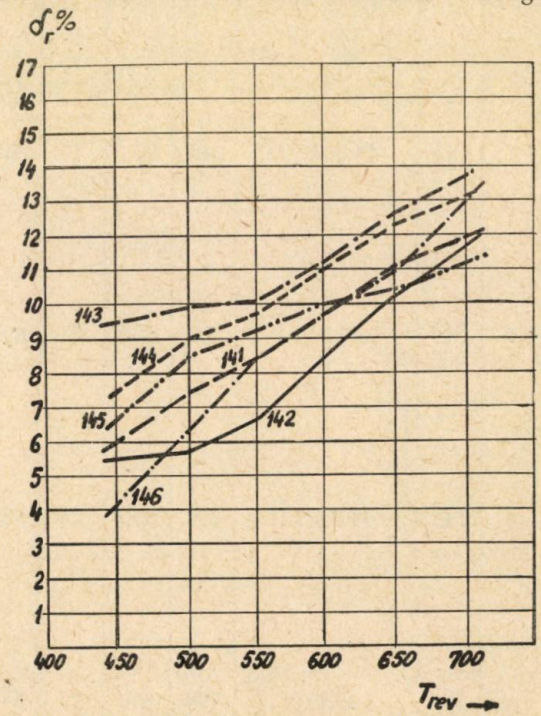


Fig. 3. Variaţia alungirii specifice la rupere (tracţiune) δ_r în funcţie de temperatura de revenire T_{rev}.

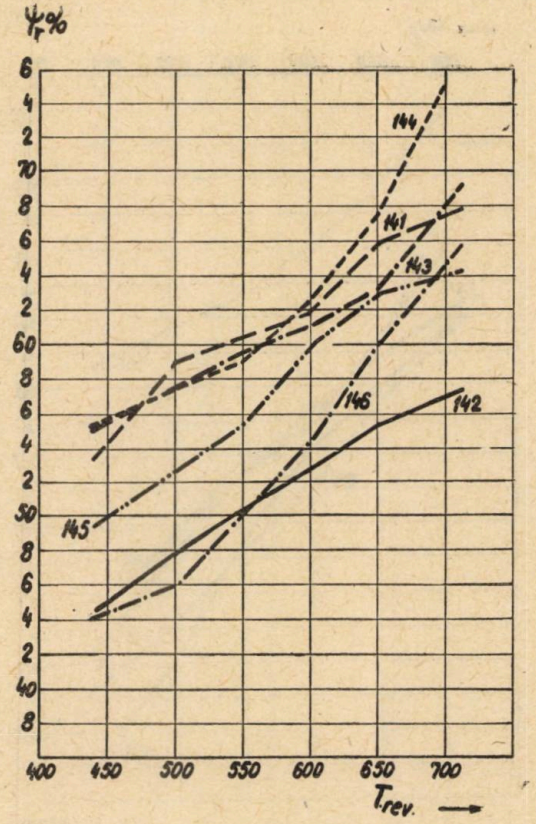


Fig. 4. Variația contracției transversale la rupere (tracțiune) φ_r, în funcție de temperatura de revenire T_{rev}.

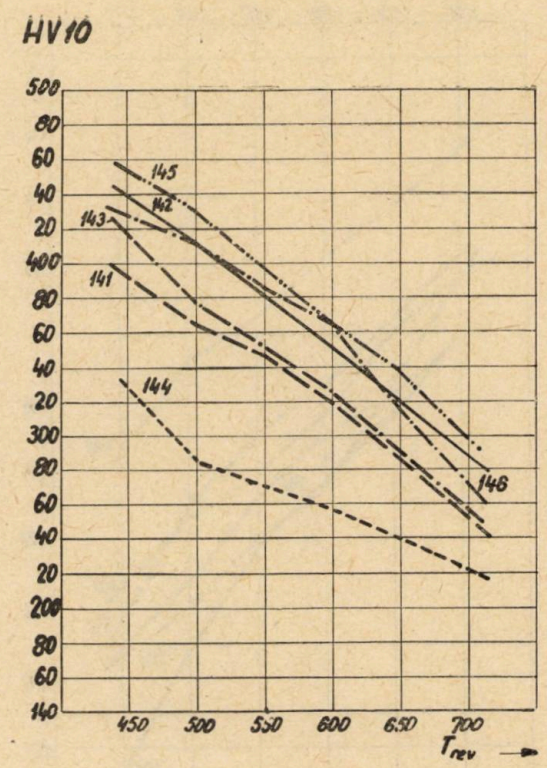


Fig. 5. Variația durității *HV*, în funcție de temperatura de revenire T_{rev}.

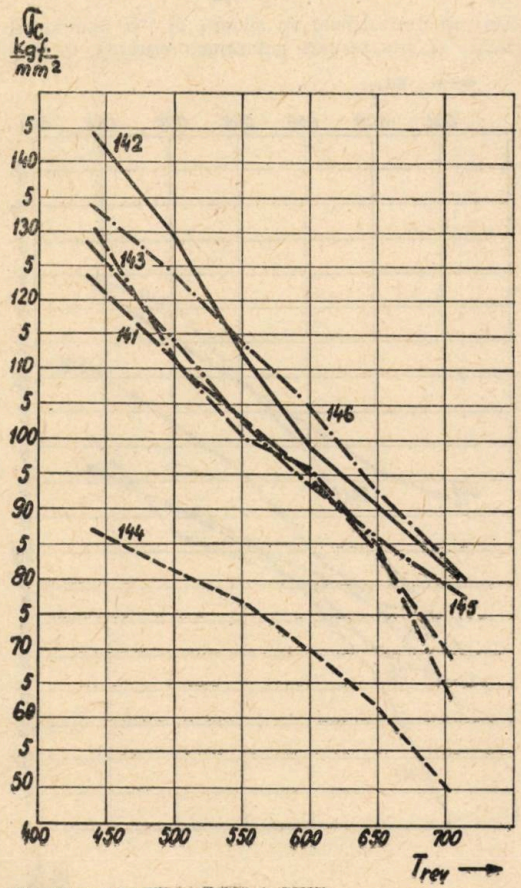


Fig. 6. Variaţia limitei de curgere (tracţiune) σ_c, în funcţie de temperatura de revenire T_{rev}.

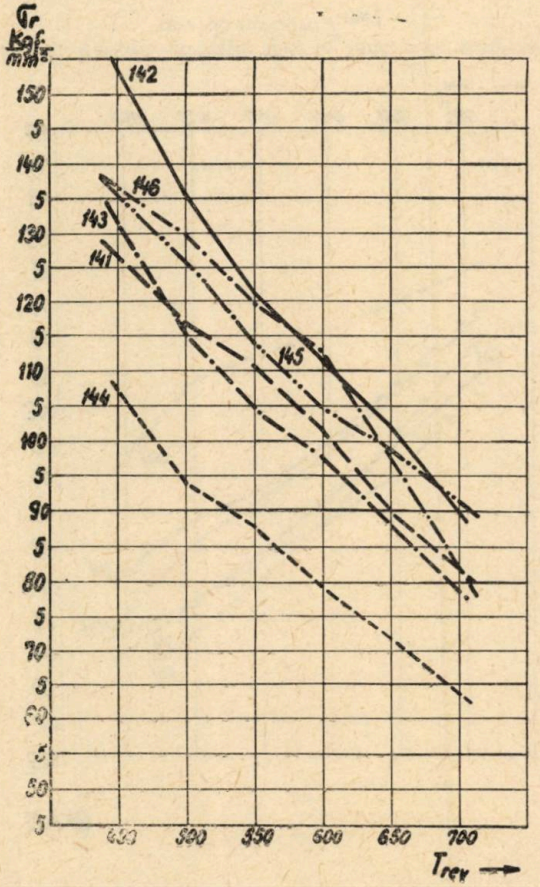


Fig. 7. Variaţia rezistenţei convenţionale la rupere (tracţiune) σ_r, în funcţie de temperatura de revenire T_{rev}.

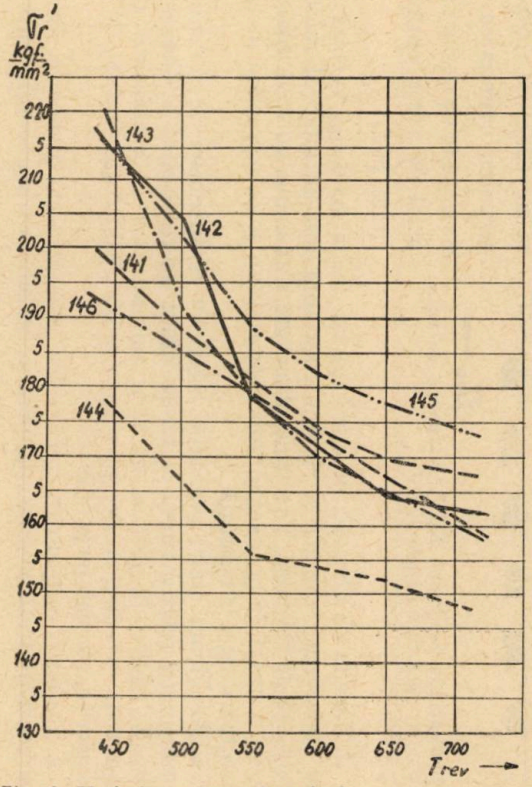


Fig. 8. Variația rezistenței reale la rupere (tracțiune) σ'_r, în funcție de temperatura de revenire T_{rev}.

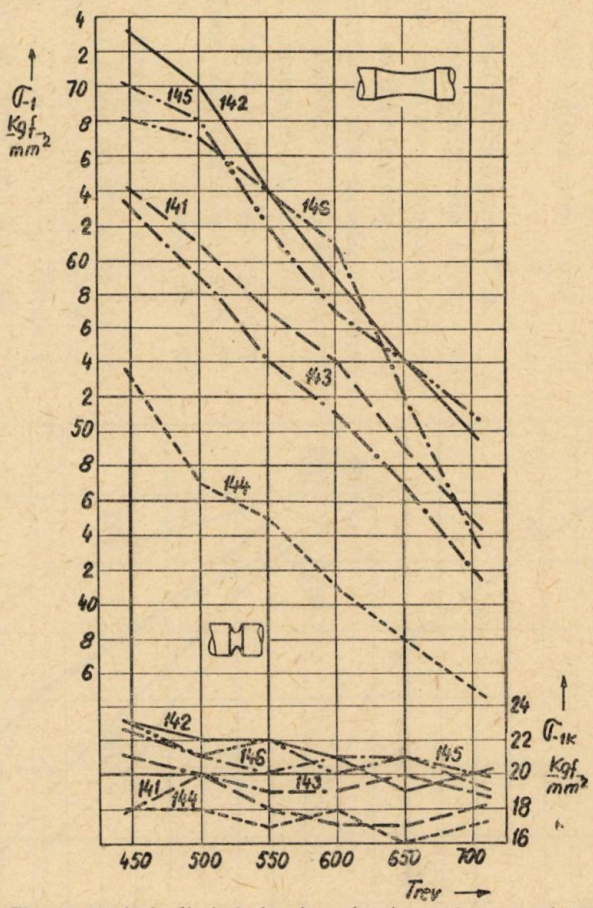


Fig. 9. Variația limitei de oboseală (încovoiere rotativă) pe epruvete netede σ_{-2}, respectiv pe epruvete cu crestături σ_{-1k} în funcție de temperatura de revenire T_{rev}.

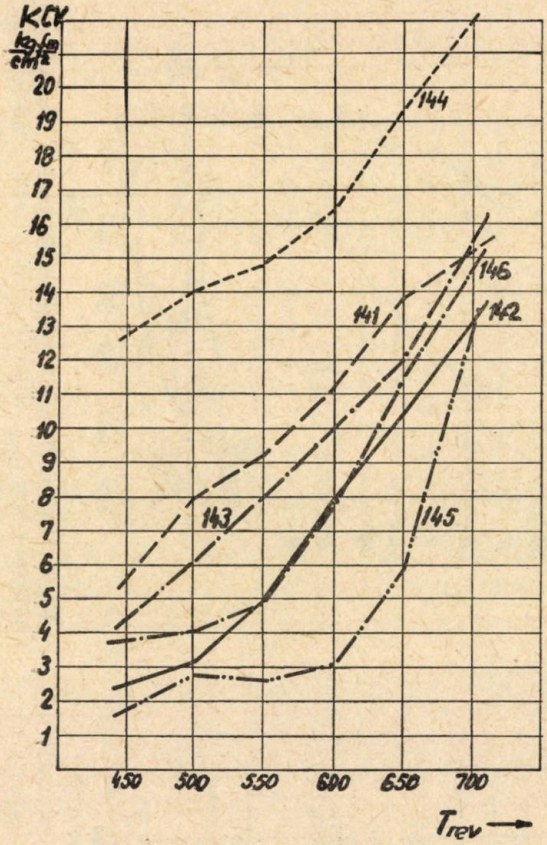


Fig. 10. Variaţia rezilienţei *KCV*, în funcţie de temperatura de revenire T_{rev}.

Pe baza analizei rezultatelor obţinute se confirmă în linii mari concluziile rezultate în [2].

a. În majoritatea cazurilor variaţia diferitelor caracteristici mecanice, cauzată de modificarea temperaturii de revenire, depăşeşte atît în valori procentuale cît şi absolute, pe aceea cauzată de diferenţa de compoziţie chimică. În *tabela 3* sînt date comparativ cele două feluri de variaţii.

b. Cu reducerea temperaturii de revenire, după cum era de aşteptat, cresc cifrele de rezistenţă statice σ_c, σ_r, σ'_r şi HV, dar scad cele legate de deformabilitatea oţelului δ_r şi ψ_r.

c. Limita de oboseală pe epruvete netede σ_{-1} creşte şi ea cu reducerea temperaturii de revenire, ordonarea diferitelor sortimente de oţeluri fiind apropiată de aceea obţinută la duritate HV.

d. Limita de oboseală pe epruvete cu crestături σ_{-1k}, variază relativ puţin cu compoziţia chimică şi rămîne constantă într-un interval relativ larg de temperaturi de revenire. Variaţiile observate sînt numai cu ceva mai mari decît dispersia cauzată de neomogenitatea materialului şi de neprecizia inerentă determinării rezistenţei la oboseală.

e. Rezilienţa creşte monoton odată cu temperatura de revenire şi, datorită menţinerii relativ scurte la temperatura de revenire şi a vitezelor nu prea scăzute de răcire, în general nu apar minime care să evidenţieze tendinţe de fragilitate la revenire, cu excepţia oţelului 35 CMS 13 (Seria 145), la care apare un minim foarte slab pe la 550 °C.

f. Studiul variaţiei caracteristicilor mecanice ale oţelurilor, în funcţie de temperatura de tratament termic, permite stabilirea tratamentului optim în func-

Tabela 3

Variaţia caracteristicilor mecanice în funcţie de compoziţia chimică şi tratamentul termic al oţelurilor

Caracteristici mecanice	δ_r	ψ_r	HV	σ_c	σ_r	σ'_r	σ_{-1}	σ_{-1k}	KCV	Obs.
Variaţi datorită compoziţiei	5,2	18	145,4	56	46,5	40,5	22	9	13,4	În valori absolute *
	74	27,5	40,5	49,1	37,4	20,6	42,5	41,8	149	În procente **
Variaţia datorită tratamentelor termice	8,8	20,3	161,7	63	64	55,5	25	8	11,1	În valori absolute *
	101,1	37,3	48,1	65,2	52,5	29,4	45,8	36,4	150,5	În procente **

* Unităţile de măsură sînt cele arătate în *figurile 3—10.*
** Raportate la valoarea medie a intervalului de variaţie.

ţie de regimul de solicitare din exploatare, pentru care se construieşte piesa. În cazul oţelurilor de îmbunătăţire studiate, pe baza rezultatelor obţinute în diferite regimuri de exploatare, par optime temperaturile de revenire date în *tabela 4.*

Tabela 4

Valorile optime ale temperaturii de revenire în diferite regimuri de solicitare la oboseală

Regim de solicitare	Sortiment de oţel					
	36 MoCN 10	38 SC 15	28 TMC 12	35 M 16	35 CMS 13	50 VC 11
O	$\leqslant$450	$\leqslant$450	$\leqslant$450	$\leqslant$450	450—500	450—550
O+S ; O+U ; O+S+U	<450	<450	<450	<450	<450	<450
O+D	500—600	600—650	550—600	400—450	675—700	600—650
O+U+D ; O+S+D ; O+S+U+D	~500	~600	~550	~400	~675	~600
I	—	—	—	—	—	—
I+S ; I+U ; I+S+U	450—500	450—500	450—500	450—500	450—500	450—500
I+D	500—700	600—700	550—700	400—700	675—700	600—700
I+U+D ; I+S+D ; I+S+U+D	~500	~600	~550	~400	~675	~600

Legendă : O — oboseală piese fără crestături puternice, I — oboseală piese cu crestături puternice, S — componentă statică importantă (regim asimetric cu tracţiune), D — componentă dinamică importantă, U — solicitare de contact.

* * *

Rezultatele obţinute în acest studiu nu intenţionează să servească drept valori pentru standardizare, întrucît ele se bazează doar pe încercarea unei sin-

gure şarje din fiecare din cele şase sortimente examinate, în timp ce pentru stabilirea unor limite ce ar putea servi cu suficientă certitudine pentru dimensionare, este necesară examinarea unui număr suficient de reprezentativ de şarje, din fiecare sortiment, comportînd un volum de lucru ce depăşeşte capacitatea unităţii de cercetare unde s-a elaborat studiul.

Rezultatele au mai mult o valoare calitativă, deci cifrele obţinute pot fi folosite doar ca valori orientative. Din ele se degajă o concluzie importantă, pe care nu putem să o relevăm în suficientă măsură : aceea a necesităţii determinării sistematice a caracteristicilor mecanice ale oţelurilor folosite, în special a limitei de oboseală, caracteristică deosebit de importantă pentru construcţia de maşini, asupra căreia nu există date certe în literatură şi nu există în special date în condiţiile variate de elaborare şi uzinare posibile.

Dat fiind tocmai aspectul principal rezultat din lucrare, acela al variabilităţii mai pronunţate a caracteristicilor de rezistenţă mecanică în funcţie de tratamentul aplicat, decît datorită însăşi compoziţiei chimice, ar fi poate mai utilă cunoaşterea detailată a posibilităţilor oferite de o gamă restrînsă de sortimente de oţeluri, decît fabricarea unui număr mare de sortimente, cu posibilităţi insuficient cunoscute.

În cele două etape ale studiului întreprins s-au studiat pînă în prezent caracteristicile de rezistenţă obţinute prin îmbunătăţire normală (călire+revenire). Unele informaţii din literatură relevă posibilităţile largi oferite de tratamentul de călire izotermă, în insuficientă măsură cunoscut şi folosit pînă în prezent în industria noastră. O a treia parte a acestui studiu intenţionează să se ocupe tocmai de cercetarea caracteristicilor mecanice obţinute în urma unor asemenea tratamente.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Bernath, B. Horovitz, L. Soş (1967) : Asupra rezistenţei la oboseală a unor sortimente de oţeluri aliate, de îmbunătăţire. *Comunicările celei de a V-a Conferinţe de sudură şi încercări de metale. Partea a II-a. Încercări de metale,* 635—655.
2. A. Bernath, V. Medeleanu (1968) : Contribuţii la studiul influenţei temperaturii de revenire asupra rezistenţei la oboseală şi altor caracteristici mecanice ale oţelurilor de îmbunătăţire. *Studii şi cercetări de metalurgie,* 13, *1,* (1968) 135—149 şi în *Revue roumaine de sciences techniques, Série de métallurgie,* 12, *2,* (1967), 285—294.
3. A. P. Guleaev (1962) : *Tratamentul termic al oţelului.* Ed. Tehnică, Bucureşti.
4. St. Mantea, T. Dulămiţă (1966) : *Teoria şi practica tratamentelor termice.* Ed. Tehnică, Bucureşti.
5. I. Hajdu, M. Bernath, T. Herlescu (1960) : O maşină de încercat la oboseală sub sarcină progresivă. Acad. R.S.R., Baza de cercetări ştiinţifice Timişoara, *Studii şi cercetări, Ştiinţe tehnice, 7, 3—4,* 267—275.
6. A. Bernath, I. Hajdu, V. Safta (1963) : Examinarea metodei Prot de încercare la oboseală cu sarcini progresive. Încercări efectuate asupra oţelurilor carbon de îmbunătăţire, — Acad. R.S.R., Baza de cercetări ştiinţifice Timişoara, *Studii şi cercetări, — Ştiinţe tehnice,* 10, *1,* 35—48.
7. * * * A tentative guide for fatigue testing and the statistical analysis of fatigue sata — ASTM — Spec. techn. publ. nr. 91 A.

Lucrare primită la 4 febr. 1968.

CERCETAREA DEFORMAȚIILOR PLASTICE CE AU LOC ÎN PROCESUL DE SUDARE PRIN PUNCTE LA RECE

D. BOTH, S. MOGA

Baza de cercetări științifice a Academiei R.S.R. — Timișoara

În lucrare se expun rezultatele unor cercetări privind sudarea prin puncte la rece (prin deformație plastică) cu poansoane de formă circulară și eliptică.

Cercetările s-au efectuat cu scopul de a determina parametrii geometrici optimi ai poansonului în raport cu condițiile de deformație și influența acestor factori asupra calității punctului sudat.

1. Sudarea la rece constă în a îmbina două metale de același fel sau două metale diferite, la temperatura mediului ambiant, fără metal de adaos. Sudarea la rece se efectuează dacă prin aplicarea unei presiuni la locul îmbinării, se provoacă o deformație plastică, ca între atomii rețelelor în contact să apară forțe de coeziune.

Sudarea prin puncte la rece, constă în sudarea prin suprapunere a două table, prin presarea unor poansoane dintr-o singură parte sau din ambele părți ale pieselor de îmbinat (*fig. 1*).

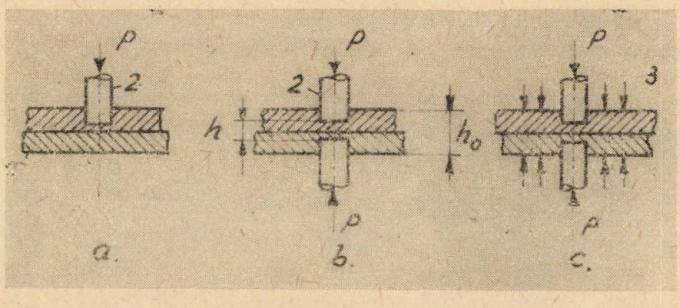


Fig. 1. Schema sudării prin puncte la rece a tablelor suprapuse : *a* — cu acționare dintr-o parte ; *b* — cu acționare din ambele părți ; *c* — cu prestrîngere ; *1* — tablă de sudat ; *2* — poanson ; *3* — acționare pentru prestrîngere.

Sub influenţa forţei P, poansoanele pătrund în piesă şi materialul se deformează, refulîndu-se lateral. Deformarea plastică asigură apariţia forţelor de coeziune între atomii mărginaşi ai pieselor în contact. Factorii hotărîtori pentru reuşita sudurii sînt : starea suprafeţelor de contact şi gradul de deformaţie. Gradul de deformaţie plastică se caracterizează prin raportul :

$$\delta = \frac{h_0 - h}{h_0} \cdot 100 \text{ în } \%$$

unde :

h_0 este grosimea tablelor suprapuse în momentul iniţial ;

h — grosimea tablelor în dreptul amprentei după sudare.

2. În prezenta lucrare se expun rezultatele unor cercetări privind sudarea prin puncte cu poansoane de formă circulară şi eliptică, cu scopul de a determina mărimea optimă a poansonului, modul de curgere a materialului determinat de forma poansoanelor şi influenţa acestor factori asupra calităţii punctului sudat.

Materialul supus încercărilor a fost aluminiu electrotehnic de 5×40 mm^2 secţiune, recopt prin încălzire la 350 °C, timp de 1/2 oră. În această stare, rezistenţa la rupere este de $\sigma_r = 10$ kgf/mm^2.

Îmbinările au fost realizate cu ajutorul unui dispozitiv cu strîngere prealabilă şi cu acţionare a poansoanelor din ambele părţi ale materialului.

3. Pentru a determina secţiunea optimă a poansoanelor, ele au fost confecţionate cu partea activă rotundă de 65,80 şi 95 mm^2 secţiune. Distanţa dintre ele s-a stabilit astfel încît centrele poansoanelor de 7,15 mm diametru să se găsească la o distanţă de 16 mm, iar celelalte poansoane să fie tangente la două linii paralele, determinate ca tangente la poansoanele de 7,15 mm diametru (*fig. 2*).

S-a urmărit influenţa secţiunii poansoanelor asupra modului de deformare a materialului în spaţiul dintre poansoane. S-a stabilit mărimea suprafeţei active

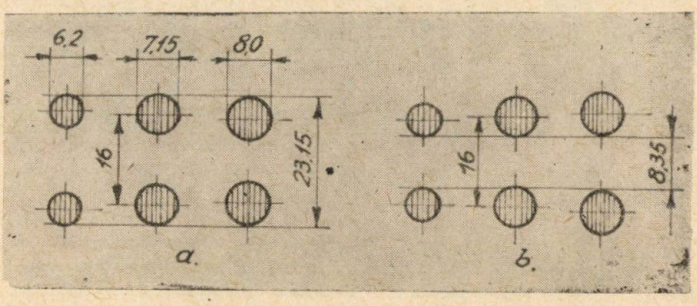


Fig. 2. Aranjamentul poansoanelor folosite la sudare.

a poansoanelor respectiv distanța dintre poansoane care asigură o rezistență specifică maximă la tracțiune a îmbinării la un grad de deformare de circa 80%. Rezultatele obținute sînt trecute în *tabela 1.*

Tabela 1

Nr. poansoane	d mm	A mm²	δ %	F_p kgf/10³	F_r kgf	$\sigma_r = \frac{F_r}{A}$ kgf/mm²
1	6,2	65	80	9,5	703	10,80
2	8,0	95	80	14,5	982	10,35
3	7,15	80	80	12,0	885	10,90
4	8,0	95	80	14,8	945	9,95
5	6,3	65	80	9,4	680	10,45

Mărimile F_p, F_r, respectiv σ_r trecute în tabelă reprezintă media aritmetică a valorilor măsurate, corespunzătoare unui număr de trei suduri.

Secțiunea transversală a punctului sudat s-a luat egală cu suprafața activă a poansonului, deși, de multe ori, ruperea legăturii s-a produs prin smulgerea punctului sudat și nu prin forfecare.

Variația rezistenței specifice în funcție de mărimea suprafeței active a poansoanelor folosite (așezate ca în *fig. 2*) la un grad de deformare de circa 80%, este reprezentată în *figura 3.*

Curba *a* reprezintă un maxim pentru o valoare a suprafeței active a poansoanelor de circa 80 mm². Dacă se depășesc aceste valori, rezistența la tracțiune a legăturii scade, iar materialul dizlocat de poanson poate cauza deformații supărătoare. În cazul curbei *B*, din cauza aplatizării în zona valorilor maxime, trebuie luat în considerare un domeniu optim cuprins între 75 și 80 mm².

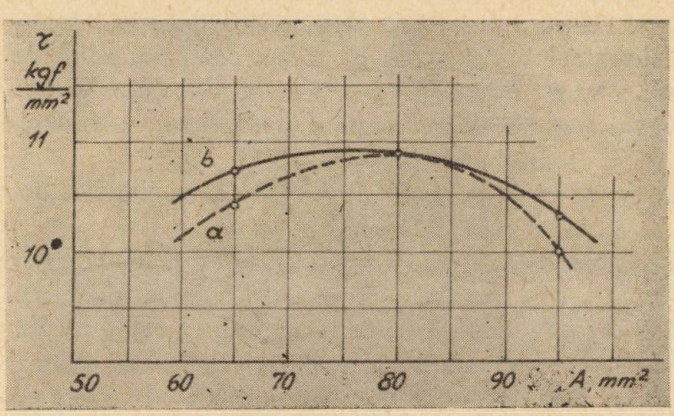


Fig. 3. Variația rezistenței specifice în funcție de mărimea suprafeței active a poansoanelor ; *a* — valori obținute cu poansoane aranjate după *figura 2 a* și *b* — după *figura 2 b.*

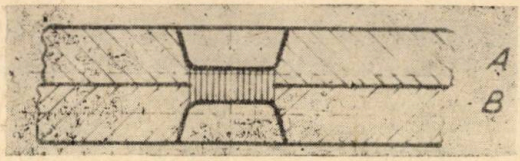


Fig. 4. Pregătirea secțiunilor în vederea examenului macroscopic : *A* și *B*, planuri de secționare.

Deformarea materialului în spațiul dintre poansoane a fost urmărită printr-un examen macroscopic. Modul de prelevare a secțiunilor pentru examenul macroscopic este arătat în *figura 4* (*A* și *B*).

În *figura 5* sînt arătate macrofotografiile punctelor sudate cu poansoane de forme și orientări diferite (secțiunea activă de 80 mm², grad de deformare cca. 80%). Planului de secționare *A*, îi corespund *figurile 5 a b* și *c*. *Figurile 5 a'*, *b'* și *c'* corespund planului de secționare *B*.

Prin acest examen se vizualizează în mod sugestiv liniile de material a căror repartiție permite o apreciere calitativă a influenței caracteristicilor geometrice ale poansoanelor folosite.

Din macrofotografia punctului sudat cu poansoane rotunde, *figura 5 a*, se constată că liniile de curgere ale materialului prezintă o situație asemănătoare curgerii nelaminate a unui lichid în jurul unor obstacole. O asemenea situație face să presupunem că materialul va suferi o ecruisare neuniformă în secțiunile respective și prin aceasta rezistența îmbinării va avea de suferit.

4. Pentru a stabili influența formei poansoanelor asupra proprietăților îmbinării, a fost urmărită comportarea poansonului de formă eliptică în procesul de sudare. Pentru a putea face aprecieri comparative, poansonul eliptic a avut aceeași suprafață activă ca cel de formă circulară, adică de 80 mm² secțiune. Distanța dintre poansoane s-a păstrat la o valoare constantă, adică la 16 mm. În *figura 6* se reprezintă forma și dimensiunile poansoanelor de formă eliptică. S-a admis raportul semiaxelor $b/a = 0{,}5$.

Din relația $A = \pi \cdot a \cdot 80$ mm², iar $b = 0{,}5 \cdot a$, rezultă cele două dimensiuni ale elipsei : $a = 5{,}06$ mm și $b = 2{,}53$ mm.

Pentru a putea aprecia calitățile sudurilor executate cu poansonul eliptic, în comparație cu cel de secțiune circulară de 7,15 mm diametru, care pentru situația dată, a dat rezultatele cele mai bune, s-au executat, cu ajutorul ambelor poansoane, un număr de suduri cu grade de deformare variind între 65 și 88%. Totodată a fost înregistrată pentru ambele cazuri diagrama care reprezintă variația forței (presiunii) necesare sudurii, în funcție de gradul de deformație plastică și cele două diagrame se suprapun aproape în întregime.

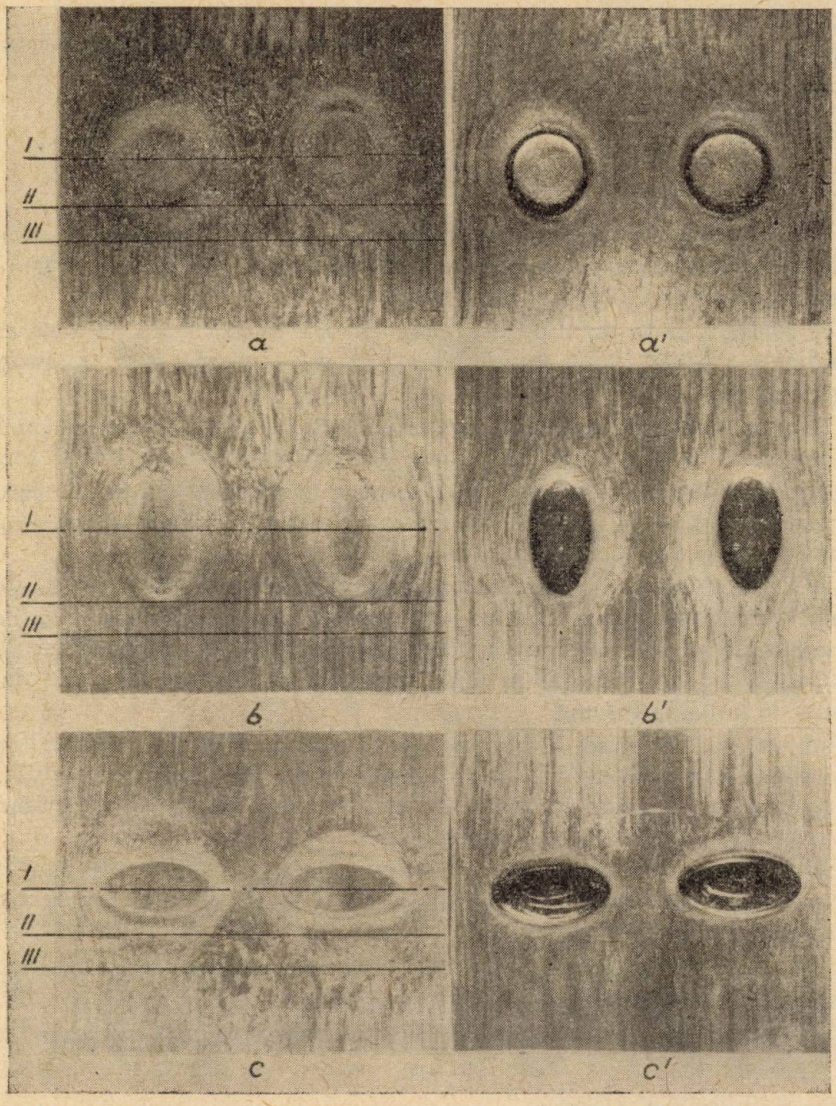


Fig. 5. Macrofotografiile punctelor sudate cu poansoane de forme și orientări diferite (secțiune activă 80 mm²) ; *a, b, c* — corespund planului I de secționare din *figurile 4 a', b', c'* — corespund planului II de secționare din *figura 4.*

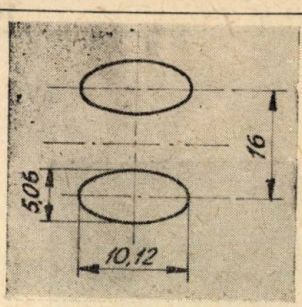


Fig. 6. Poansoane eliptice folosite la sudare.

În *figura 5 b* se arată situaţia liniilor de materiale la sudarea cu poansoane eliptice avînd axa mare paralelă cu axa longitudinală a barei şi în *figura 5 c*, perpendiculară pe axa longitudinală a barei.

Se constată că în cazul poansoanelor eliptice cu axa mare paralelă cu axa longitudinală a barei, liniile materialului prezintă o situaţie care se apropie de o curgere laminară.

În cazul cînd axa mare este perpendiculară pe axa longitudinală a barei, liniile materialului sînt şi mai perturbate decît în cazul poansoanelor rotunde.

Întrucît cîmpul deformaţiei plastice nu este omogen, gradul de ecruisare al materialului situat în jurul poansoanelor va varia în funcţie de poziţia faţă de poanson a punctului considerat.

Prin efectuarea unui examen metalografic al secţiunii a fost urmărită influenţa caracteristicilor geometrice ale poansoanelor asupra formei liniilor de scurgere a materialului, care prin similitudinea imaginei se aseamănă cu cîmpul hidrodinamic care se formează în jurul unui obstacol pe care în cazul de faţă l-ar constitui însuşi poansonul.

Într-un anumit punct al planului de secţionare duritatea materialului va fi proporţională cu densitatea liniilor de material din porţiunea respectivă. Pentru a verifica experimental afirmaţia de mai sus s-au efectuat unele măsurători ale microdurităţii aşa cum se vede în *figura 7*.

S-au trasat diagramele de variaţie a microdurităţii corespunzătoare punctelor situate de-a lungul a trei linii I, II şi III, dispuse aşa cum se vede în *figurile 5 a, b* şi *c*.

Se observă că valorile maxime ale durităţii corespund unor zone în care densitatea liniilor de material este de asemenea mare.

Sudurile astfel obţinute au fost încercate, parte la tracţiune, parte la solicitări variabile. În timpul sudării a fost urmărită şi alungirea legăturii sub influenţa deformaţiilor plastice.

Pentru a cunoaşte comportarea îmbinărilor realizate prin două puncte s-au sudat bare de aluminiu de 5×40 mm^2 secţiune, gradul de deformaţie variind între 65 şi 80%. Forma şi modul de plasare a poansoanelor precum şi

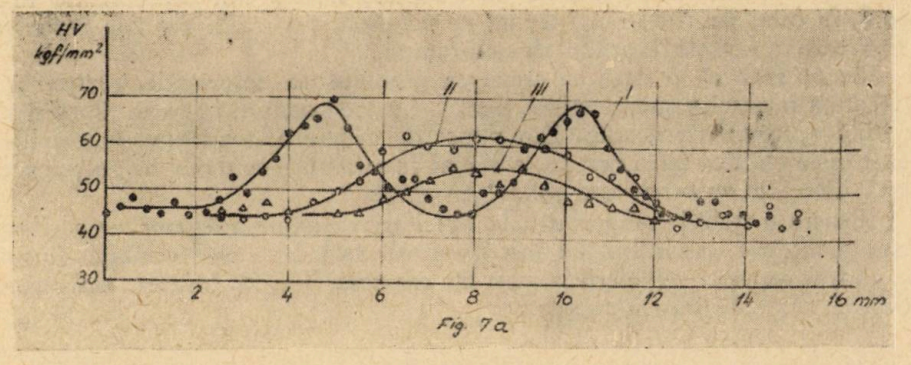


Fig. 7a

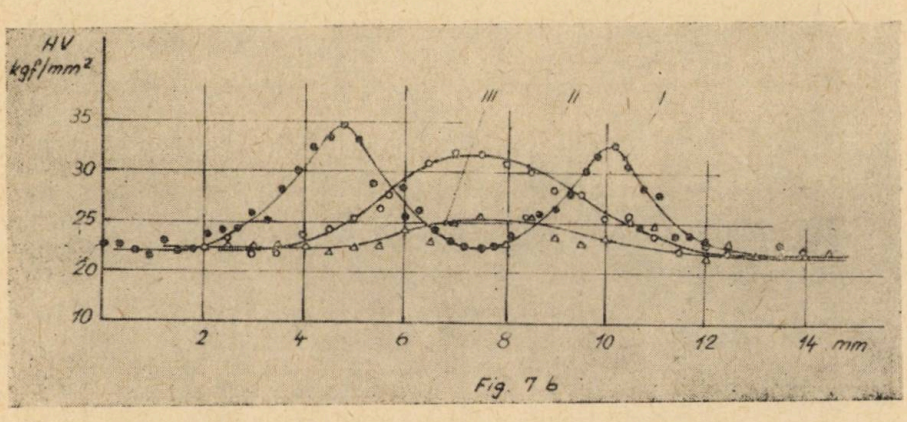


Fig. 7 b

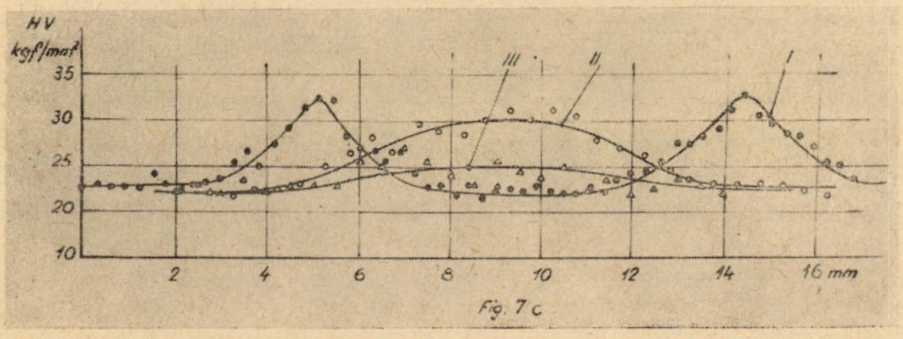


Fig. 7 c

Fig. 7. Variația durității punctelor sudate cu poansoane de formă și orientare diferită (secțiune activă 80 mm²). Forța de apăsare 30 gf.

rezultatele obţinute la încercările de tracţiune statică sînt concretizate în *figura 8*, în care, pentru fiecare formă de poanson, s-a trasat variaţia rezistenţei la forfecare în funcţie de gradul de deformaţie.

Se observă că o dată cu creşterea gradului de deformaţie, rezistenţa la forfecare a punctelor sudate creşte, pentru fiecare poanson în parte alura curbelor fiind aproximativ aceeaşi. Din punct de vedere al rezistenţei materialelor, poansoanele eliptice au o comportare mai favorabilă decît cele de secţiune circulară, diferenţa valorilor este însă relativ mică.

Pentru a stabili comportarea la solicitări variabile a legăturilor sudate cu aceste poansoane, îmbinările au fost încercate prin solicitări variabile. Epruvetele au fost supuse încovoierii la moment constant (*fig. 9*). În acest caz punctele sudate au fost solicitate la tracţiune.

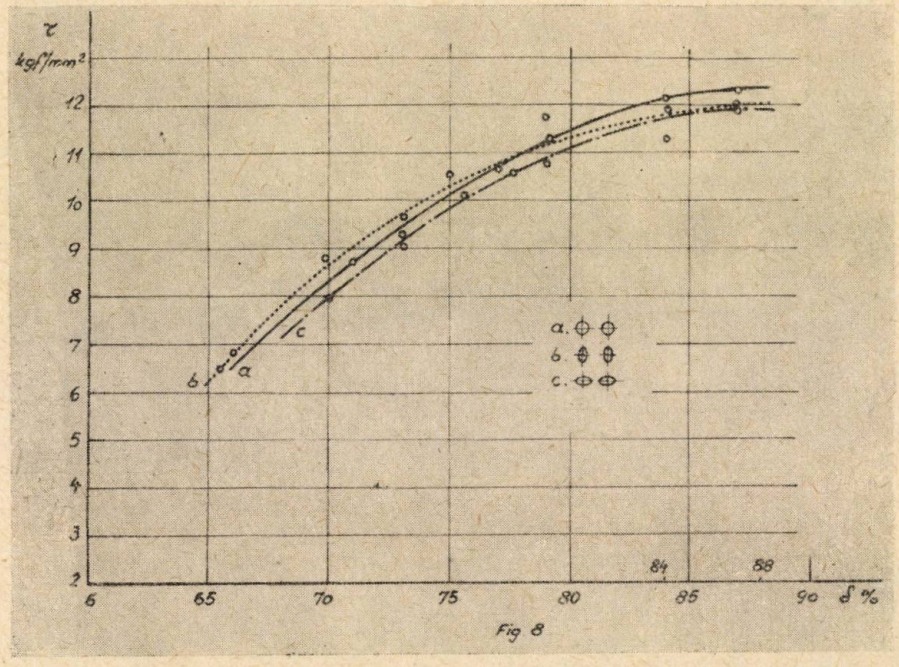


Fig. 8. Variaţia rezistenţei la forfecare în funcţie de gradul de deformaţie plastică.

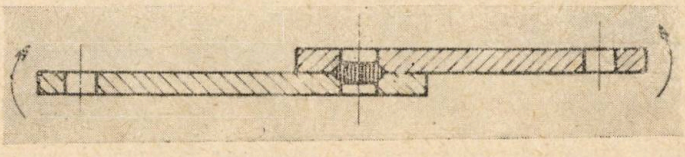


Fig. 9. Reprezentarea schematică a încercării la solicitări variabile.

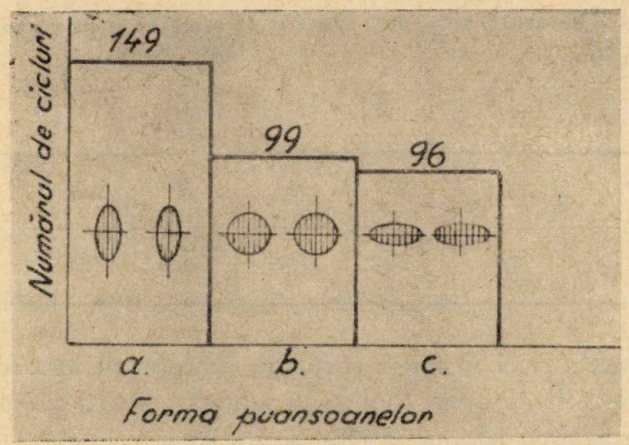


Fig. 10. Graficul rezultatelor obținute la încercările de oboseală.

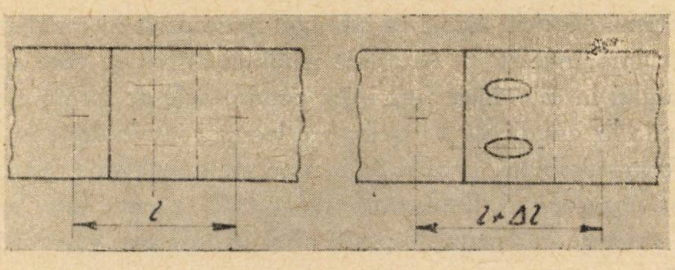


Fig. 11. Reprezentarea schematică a alungirii barelor.

Din încercările la oboseală, corespunzător situației *a*, *b* și *c* din *figura 10*, rezultă valori medii descrescătoare ale rezistenței la solicitări variabile.

Examinînd diagrama din *figura 10* se observă că rezistența la solicitări variabile a legăturilor obținute cu poansoane de formă eliptică orientate paralel cu axa longitudinală a barelor este sensibil mai mare decît cea a legăturilor obținute cu poansoane de formă circulară, cu aceeași suprafață activă. Dacă legăturile la care axa mare a poansonului eliptic este orientată transversal față de axa longitudinală a barei, au o rezistență la tracțiune statică mai mare decît cele de formă circulară (*fig. 8*) ; la solicitări variabile, ele au o rezistență mai mică.

5. În urma pătrunderii progresive a poansoanelor, materialul din jurul acestora este dizlocat lateral, această deplasare fiind îngreunată însă de restul materialului barelor. În urma procesului de sudare va rezulta pe de o parte o alungire a barelor (*fig. 11*), pe de altă parte o ecruisare a zonei din imediata vecinătate a poansoanelor.

În *tabela 2* se arată alungirile barelor la sudare cu poansoane de diferite forme şi dimensiuni.

Tabela 2

	1	5	3	2	4		
Alungirea l, mm	1,1	1,2	1,35	2,5	2,25	1,5	1,6

Poansoanele 1 ... 5 au formă circulară, dimensiunile lor fiind indicate în *tabela 1*. Poansoanele de formă eliptică au suprafaţă activă de 80 mm^2. Pentru toate cazurile gradul de deformaţie a fost de cca 80%.

În general se observă că pentru poansoanele de formă circulară alungirea legăturii în urma sudării creşte cu suprafaţa activă a poansonului. În cazul poansoanelor de formă eliptică, alungirea este mai mare decît în cazul poansoanelor de formă circulară. Aceasta se datoreşte modului diferit în care are loc dizlocarea materialului în cele două cazuri. La poansoanele de formă eliptică dizlocarea în direcţia longitudinală a barelor are loc mai intens decît în cazul poansoanelor de formă circulară, la care, dizlocarea are o repartiţie relativ uniformă, după periferia poansonului. Deplasarea transversală a materilului este împiedecată în toate cazurile de locaşul dispozitivului în care este aşezată bara în vederea sudării.

6. În urma acestui studiu se desprind următoarele concluzii :

Suprafaţa activă a poansonului cu care se pot obţine rezultate bune la sudarea prin puncte a tablelor de 5 mm este de cca 80 mm^2.

Forma poansoanelor influenţează proprietăţile legăturilor sudate.

a) S-a constatat că la solicitări statice (pentru aceeaşi suprafaţă activă a poansoanelor) legăturile se comportă aproape la fel, indepedent de forma poansoanelor cu care au fost sudate.

b) La solicitări variabile, cea mai bună comportare o au poansoanele de formă eliptică, avînd axa mare paralelă cu axa longitudinală a barelor.

Alungirea barelor în timpul sudării, pentru acelaşi grad de deformare, depinde de mărimea suprafaţei active şi forma poansoanelor. Poansoanele de formă eliptică produc o alungire mai mare a legăturii sudate decît cele de formă circulară.

BIBLIOGRAFIE

1. S. B. Ainbinder, ş. a. (1957) : *Holodnaia svarka metallov,* Riga, Izd. A. N. Latv. USSR.
2. A. P. Semionov, (1958) : *Shvatîvanie metalov,* Maşghiz, Moscva.
3. I. Wodara, (1963) : Einfluss der Oberflächen vorbereitung auf die Kaltpressschweissbarkait von metallen, *Schweisstechnik, 12.*
4. K. K. Hrenov, (1964) : Sovienennoe sostoianie holodnoi svarki metalov, *Avtomaticeskaia svarka, 5.*
5. D. Both, L. Florea, (1964) : Contribuţii la sudarea prin puncte la rece a tablelor de aluminiu, *Buletinul ştiinţific al Institutului politehnic Timişoara,* 9, *1.*

Lucrare primită la 15 noiembrie 1968.

MONOCRISTALIZAREA ALIAJELOR $A_x B_{1-x}$ CU AJUTORUL TOPIRII ZONARE VERTICALE

Z. DZIUBA

Institutul de Fizică al Academiei de Ştiinţe Poloneze

DIDONA NICULESCU

Institutul de Fizică al Academiei R.S.R.

A. — Privire teoretică asupra condiţiilor termodinamice

Metoda monocristalizării aliajelor A_xB_{1-x} cu ajutorul topirii zonare verticale descrisă în lucrarea de faţă, se deosebeşte de metoda cunoscută a topirii zonare cu zonă orizontală, prin aceea că se pot obţine condiţiile de echilibru în aproape tot intervalul de temperatură, ca urmare a faptului că există două faze în contact între ele, nu trei ca în cazul metodei topirii zonare orizontale.

Condiţiile de echilibru ale aşa-numitului punct triplu, gaz-lichid-solid, se obţin pentru mărimi ale presiunii şi temperaturii exact determinate, foarte greu de obţinut în mod experimental. Metoda zonei verticale dă posibilitatea obţinerii de monocristale omogene ale aliajelor A_xB_{1-x}, care segregă, dar în condiţii determinate. Discuţia acestor condiţii este scopul lucrării de faţă.

Principiul acţiunii metodei topirii zonare cu zonă verticală este arătat în *figura 1*. Iniţial, se umple cu materialul ce trebuie topit, partea B a fiolei duble (poziţia *a*). După topire, se răstoarnă cuptorul în poziţie verticală (poziţia *b*), pînă ce toată topitură din B curge în A. Apoi se răceşte brusc, după care se sudează, rămînînd numai partea A a fiolei umplută cu materialul sub formă de lingou (*c*). Apoi fiola se răstoarnă şi se lasă să treacă în jos, prin zona fierbinte (*d*). În timpul trecerii, materialul care se topeşte în partea superioară cade sub formă de picături. Din acest lichid creşte monocristalul.

Pentru ca monocristalul obţinut să fie omogen, este necesar ca în partea superioară materialul să fie macroscopic omogen, acest lucru obţinîndu-se uşor, de exemplu prin răcirea bruscă a materialului topit. Analiza proceselor care au

* Autorii mulţumesc pe această cale, Dr. Ing. Eugen Cruceanu pentru sprijinul permanent acordat şi cerc. Sergiu Ionescu-Bujor pentru discuţii utile.

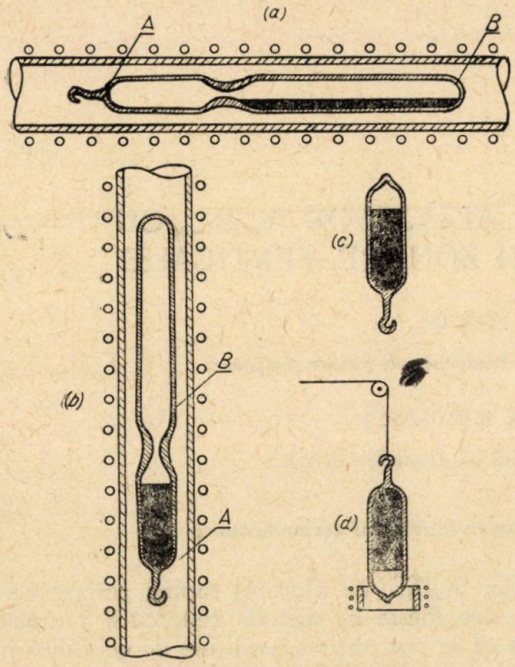


Fig. 1. Pregătirea lingoului pentru topire zonară. *a*) Poziţia fiolei în cuptor pentru topirea materialului. *b*) Poziţia fiolei obţinută prin rotirea cuptorului pentru scurgerea materialului din porţiunea *B* în porţiunea *A* a fiolei. *c*) Partea *A* a fiolei după sudare. *d*) Poziţia fiolei pentru topire zonară cu zonă verticală.

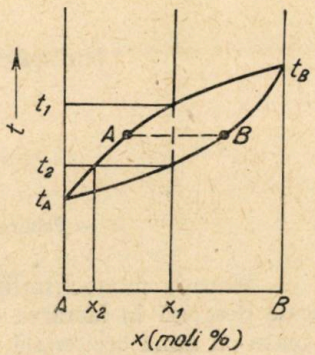


Fig. 2. Schema diagramei de stare, tipică aliajelor A_xB_{1-x}.

loc în timpul mişcării zonei fierbinţi, s-a făcut presupunînd condiţii ideale de temperatură şi mişcare a zonei.

Cu ajutorul diagramelor tipice pentru aliajele A_xB_{1-x}, diagramele solidus-liquidus, arătate în *figura 2*, s-a găsit dependenţa teoretică a temperaturii şi compoziţiei de lungimea fiolei în regiunea zonei fierbinţi, arătată în *figura 3*. Fiola pe care este indicată regiunea fazei solide S_1 şi S_2, a fazei lichide L_1 şi L_2 şi a fazei gazoase G este arătată pe *figura 3 a*.

Pornind de la compoziţia iniţială macroscopică X_1 şi presupunînd că în condiţiile de echilibru încă nu are loc cumularea elementului A (care a avut loc de la începutul creşterii cristalului), cu ajutorul diagramei arătate în *figura 2* s-au determinat mărimile X_1, t_2 şi t_1.

Variaţia compoziţiei X în regiunea fazei solide şi lichide este arătată pe *figura 3 b*.

Variaţia temperaturii t în regiunea fazei solide, lichide şi gazoase este reprezentată în *figura 3 c*.

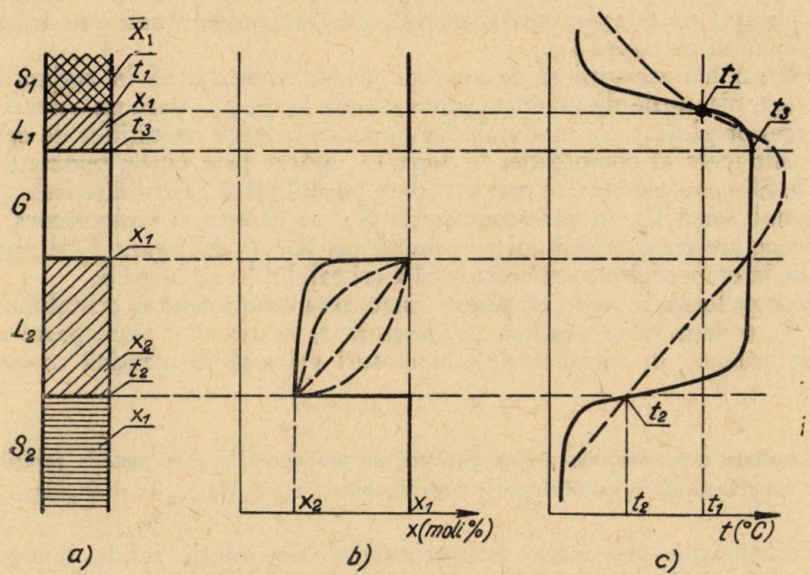


Fig. 3. Dependenţa teoretică a temperaturii şi compoziţiei de-a lungul fiolei, în regiunea zonei fierbinţi. *a*) Schema fiolei cu material în timpul trecerii zonei fierbinţi. *b*) Variaţia compoziţiei *X* în regiunea fazei solide şi lichide. *c*) Variaţia temperaturii *t* în regiunea fazei solide, lichide şi gazoase.

Din *figura 3* se vede că faza solidă S_1 care se topeşte, cu compoziţia macroscopică $\overline{X}_1$, formează un strat subţire de lichid, care la graniţa L_1—G, prin picături mici sau prin evaporare, în funcţie de temperatura t_3, trece în domeniul fazei lichide cu compoziţia care variază de la X_1 la graniţa L_2—G, pînă la X_2, la graniţa L_2—S_2. Această diferenţă X_1—X_2, dă un gradient de compoziţie stabil în timp, în domeniul fazei lichide L_2, în cazul vitezei de mişcare constante a zonei fierbinţi şi a vitezei constante de trecere a materialului de la faza L_1 la faza L_2 şi de trecere a materialului din faza L_2 la S_2.

Prin linia plină este indicat pe *figura 3 b* şi *3 c* mersul ideal al compoziţiei şi temperaturii, care este necesar pentru obţinerea creşterii cristalului omogen după compoziţie. Condiţiile necesare pentru acest proces, constau într-un gradient puternic de compoziţie în apropierea graniţei G—L_2 şi de asemenea într-un gradient puternic de temperatură în regiunea graniţei S_1—L_1 şi S_2—L_2.

Un mare gradient de compoziţie în regiunea G—L_2 se poate obţine printr-o topire mai rapidă a compoziţiei X_1, în comparaţie cu adăugarea unor porţii noi la zona L_2. Aceasta asigură difuzia, ca urmare a temperaturii înalte a zonei L_2 şi de asemeni curenţi de convecţie ca urmare a diferenţei mari de temperatură t_2—t_3.

În condiţii reale, asigurarea tuturor acestor dependenţe este îngreunată şi depinde de proprietăţile aliajelor A_xB_{1-x} şi de asemeni de parametrii tehnici ai instalaţiei.

Marea conductibilitate termică a materialului şi instalaţiei distruge gradienţii abrupţi de temperatură şi mersul ideal al temperaturii este arătat prin curba punctată pe *figura 3 c.*

Mersul temperaturii şi de asemeni mersul compoziţiei în regiunea zonei L_2 distruge picăturile de material care cad din L_1 în L_2. Variaţia vitezei de topire a acestor picături de material, din cauza distrugerii condiţiilor de echilibru, duce la alt mers al compoziţiei în zona L_2, arătat prin curba punctată pe *figura 3 b.* Din cauzele arătate mai sus apare posibilitatea găsirii diferitelor puncte în volumul zonei L_2, în care compoziţia X_A se găseşte la temperatura t_A, la care începe creşterea cristalului cu compoziţia X_B (vezi *figura 2*) şi apare devierea de la omogeneitatea microscopică a cristalului în regiunea S_2.

În concluzie, se vede că pentru asigurarea omogeneităţii cristalului în regiunea S_2, trebuie să se menţină temperatura t_1 în cea mai mare parte a zonei L_2 şi de asemeni în regiunea de temperaturi $t \sim t_2$ să se menţină concentraţia $X \sim X_1$.

B. — Rezultate experimentale asupra obţinerii de monocristale prin metoda topirii zonare cu zona verticală în cazul sistemelor pseudo-binare : $Cd_xHg_{1-x}Te$ şi $Zn_xHg_{1-x}Te$

Dificultăţile preparării monocristalelor de soluţii solide omogene de $Cd_xHg_{1-x}Te$ şi $Zn_xHg_{1-x}Te$ sînt legate de efectul puternic de segregare şi presiunea mare de vapori de mercur.

Metoda topirii zonare orizontale este folosită pentru prepararea de materiale ale căror componente au factorul de segregaţie diferit de unitate şi o presiune de vapori joasă.

Metoda Bridgman permite obţinerea unui material monocristalin omogen, numai dacă factorul de segregaţie al componentelor este egal cu unitatea. Dar în această metodă nu este necesară o presiune joasă de vapori a componentelor.

Metoda topirii zonare cu zonă verticală, combină avantajele ambelor metode şi de aceea se aplică cu succes în cazul sistemelor studiate.

Ca material de plecare pentru obţinerea compoziţiei macroscopic omogene $\overline{X_1}$ se foloseşte soluţia solidă sub formă de praf, obţinută în prealabil după metodele descrise în lucrările [1], [2].

Pentru topirea materialelor, s-au luat în considerare diagramele de stare pentru cele două sisteme de soluţii solide, găsite în lucrările [3], [2] ; şi arătate în *figurile 4 a* şi *4 b.*

În timp ce formarea soluţiilor solide în sistemul $Cd_xHg_{1-x}Te$ se face în tot intervalul de concentraţii fără nici o dificultate, atît în probe sub formă de praf cît şi în lingouri compacte, în sistemul $Zn_xHg_{1-x}Te$, la formarea de soluţii solide s-au întîmplat greutăţi mari, atît în ce priveşte timpul şi temperatura de obţinere a soluţiilor solide sub formă de praf, cît şi în ce priveşte omogeneitatea probelor sub formă de lingouri compacte [2].

Factorul principal care influenţează puternic asupra greutăţii formării soluţiilor solide în acest sistem este diferenţa mare dintre razele tetraerice covalente ale elementelor care se substituie, Zn şi Hg. Într-adevăr, deşi cele două

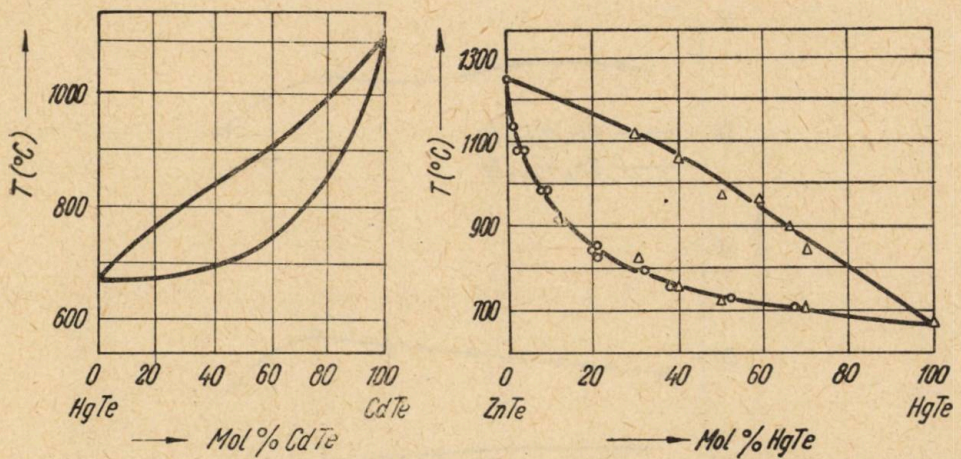


Fig. 4. Diagramele de stare ale celor două sisteme de soluţii solide. *a*) Diagrama de stare a sistemului pseudo-binar Cd_xHg_{1-x} Te [3]. *b*) Diagrama de stare a sistemului pseudo-binar Zn_xHg_{1-x} Te [2].

sisteme de soluţii solide sînt formate din compuşi cu structură cristalină de acelaşi tip şi au proprietăţi asemănătoare, în timp ce în sistemul CdTe—HgTe se înlocuiesc elemente care au exact aceeaşi rază tetraedrică covalentă, în sistemul ZnTe—HgTe se înlocuiesc doi atomi cu razele tetraedrice covalente care diferă cu aproximativ 13%.

Pornind de la partea fără material, fiola a fost coborîtă cu o viteză de 0,5 cm/oră. Materialul topit în partea superioară a zonei fierbinţi a căzut sub formă de picături, formînd faza lichidă a aliajului, cu compoziţia stabilită. Din această topitură a crescut monocristalul.

Compoziţiile diferitelor părţi ale cristalului au fost determinate pentru sistemul $Zn_xHg_{1-x}Te$, ţinînd cont de variaţia liniară a constantei de reţea cu compoziţia, după legea lui Végard [2]. Constantele de reţea au fost găsite prin metoda razelor X cu ajutorul debyegramelor asimetrice, cu o precizie de $\pm 0{,}005$ Å.

În cazul soluţiilor solide din sistemul $Cd_xHg_{1-x}Te$. din cauza apropierii prea mari a constantelor de reţea a celor doi compuşi CdTe şi HgTe — care formează sistemul, compoziţiile diferitelor părţi ale cristalului au fost determinate prin măsurători de densitate, metodă descrisă în lucrarea [4].

Compoziţiile de-a lungul cristalului, în funcţie de poziţia lui în tub, sînt arătate în *figura 5*.

După cum se vede, efectul de segregaţie nu s-a observat de-a lungul unei suprafeţe mari a tubului. În cazul sistemului $Cd_xHg_{1-x}Te$ apare o schimbare a compoziţiei dată de efectul de segregare, numai în regiunea finală în care faza lichidă nu a trecut complet cu aceeaşi viteză ca restul materialului prin zona

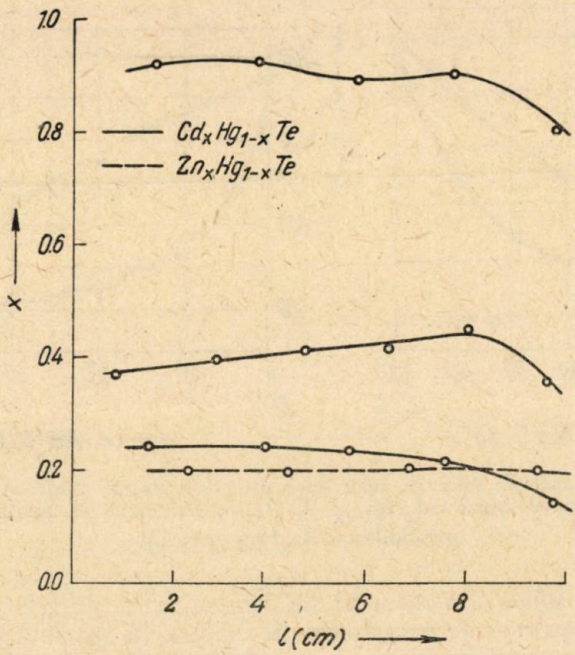


Fig. 5. Compoziţiile de-a lungul cristalului în funcţie de poziţia lui în tub.

fierbinte. Fluctuaţiile compoziţiei de-a lungul lingoului sînt date de instabilitatea temperaturii zonei fierbinţi.

În concluzie, metoda creşterii monocristalelor prin topire zonară cu zonă verticală, se aplică cu succes la materialele cu un element volatil şi factor de segregaţie diferit de unitate, exemple concludente constituind cele două sisteme pseudo-binare studiate, $Cd_xHg_{1-x}Te$ şi $Zn_xHg_{1-x}Te$.

BIBLIOGRAFIE

1. W. D. Lawson, S. N. Nielsen, E. H. Putley, S. A. Young (1959) : *J. Phys. Chem. of Solids*, 9, 325.
2. E. Cruceanu, D. Niculescu, N. Nistor, A. Aldea (1964) : *Rev. Roum. Phys.* 9, 499.
3. B. Ray, P. M. Spencer (1967) : *Phys. Stat. Solidi*, 22, 2, 371.
4. R. R. Galazka (1963) : *Acta Phys. Pol.* 24, 791.

Lucrare primită în septembrie 1968.

CALCULUL LA FLUAJ ÎN CONSTRUCȚIA DE MAȘINI. PARTEA A II-A

N. N. MALININ

Școala superioară tehnică Bauman — Moscova

6. VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A PRINCIPALELOR IPOTEZE ALE TEORIEI PLASTICITĂȚII ÎN CONDIȚII DE FLUAJ

Pentru calculul la fluaj al pieselor tensionate multiaxial trebuie să se creeze o teorie care să permită ca pe baza rezultatelor studiului experimental al fluajului la întindere monoaxială să se tragă concluzia despre deformații și vitezele lor la fluaj în starea de tensiune multiaxială.

De obicei în toate calculele de fluaj atît la starea de tensiune monoaxială, cît și la cea de tensiune multiaxială se consideră că materialul opune aceeași rezistență la fluaj atît la compresiune cît și la întindere. Această ipoteză este confirmată și de experiențele lui N. G. Torșenov [169] care a efectuat încercări la întindere și compresiune în condiții de fluaj pe un aliaj de aluminiu la 200 °C.

Apoi în toate calculele de fluaj la tensiune multiaxială se postulează că la problemele de fluaj se pot aplica principalele ipoteze din teoria plasticității. Verificarea acestei afirmații a fost făcută pe cale experimentală de mulți cercetători.

În articolul lui S. N. Katz [45] se descrie studiul experimental al fluajului unor epruvete tubulare solicitate la presiune interioară. Epruvetele tubulare din oțel au fost confecționate din bare rotunde recoapte și dintr-un tub tras și recopt. Încercarea primelor epruvete s-a făcut la 505 °C iar a celor din seria a doua la 520 °C. Încercări analoge s-au făcut și cu epruvete din oțel cu molibden, confecționate din țevi trase și recoapte. Vitezele de deformație plastică obținute experimental concordă bine cu cele teoretice calculate pe baza relației exponențiale dintre viteza de deformație plastică și tensiune.

În lucrările lui V. S. Namestnikov [104], [105] se descrie încercarea epruvetelor tubulare cu pereți subțiri la întindere plus torsiune. Materialul epruvetelor a fost oțel austenitic, temperatura de încercare 500 și 600 °C. Epruvetele au fost încercate atît la sarcini constante cît și la sarcini variabile. Încercările la sarcini variabile s-au făcut astfel : mai întîi epruveta s-a încercat cu un anumit raport dintre tensiunea tangențială și cea normală timp de 50 de ore, apoi

sarcina s-a îndepărtat şi epruveta s-a încărcat din nou pînă la aceeaşi valoare a intensităţii tensiunii, dar pentru un alt raport dintre tensiunea tangenţială şi cea normală, tot pe o durată de 50 de ore.

În urma acestor încercări s-a stabilit că curbele de fluaj în coordonate timp, intensitate, deformaţie în diferite stări de tensiune nu coincid la intensităţi de tensiune egale. Astfel spre exemplu, procesul de fluaj la întindere este mai intens decît la torsiune. Formulările (14) şi (16) ale ipotezei ecruisării nu se confirmă experimental. Autorul propune înlocuirea acestora cu următoarea relaţie :

$$\dot{\varepsilon}_{ip} \cdot \dot{\varepsilon}^{\beta}_{ip} = K \exp\left(\frac{\sigma_i}{A} - \frac{|\tau_{max}|}{A_0}\right)$$

unde :

$$\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_x-\sigma_y)^2+(\sigma_y-\sigma_z)^2+(\sigma_z-\sigma_x)^2+6(\tau_{xy}^2+\tau_{yz}^2+\tau_{zx}^2)}$$

este intensitatea tensiunilor ;

τ_{max} — tensiunea tangenţială maximă ;

A_0 — constanta materialului dat la temperatura dată.

Ipoteza proporţionalităţii deviatorilor de tensiune şi deformaţie se confirmă la sarcini constante şi se infirmă la cele variabile.

În *figura 22 se* dau graficele dependenţei de timp a funcţiilor h şi g $\left(h = \frac{2\sigma}{3\varepsilon_p};\ g = \frac{2\tau}{\gamma_p}\right)$ la sarcini constante. Conform ipotezei proporţionalităţilor deviatorilor de tensiune şi deformaţie aceste funcţii trebuie să fie egale.

Autorul a mai stabilit că întinderea (torsionarea) prealabilă nu influenţează asupra torsionării (întinderii) ulterioare. Aceasta se explică prin faptul că la torsionare lunecarea se produce în planuri diferite de planurile după care are loc lunecarea la întindere.

În lucrările mai recente ale lui V. S. Namestnikov [107], [109], [117] se descrie încercarea epruvetelor tubulare cu pereţi subţiri din duraluminiu la întindere plus torsiune, la temperatura de 150 °C. Încercările au confirmat în general concluziile din lucrările precedente. În special în lucrarea [109] s-a stabilit că la variaţia proporţională a sarcinii (dacă sarcina nu scade) este satisfăcută ipoteza proporţionalităţii deviatorilor de tensiune şi deformaţie.

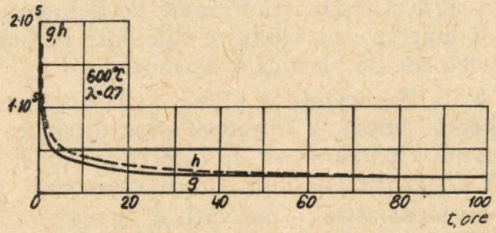


Fig. 22.

În articolul aceluiași autor [106] se descriu rezultatele torsiunii directe și inverse a epruvetelor tubulare cu pereți subțiri din duraluminiu, la 150 °C. Epruvetele s-au încercat 50 de ore la tensiune constantă, apoi după descărcare s-au încercat din nou timp de 50 de ore, la aceeași tensiune, dar de semn contrar. În cazul torsiunii inverse, γ_p reprezintă mărimea absolută a deformației de alunecare acumulată după schimbarea semnului momentului de torsiune. În *figura 23* sînt reprezentate curbele de fluaj la torsiune directă (cerculețe) și inversă (puncte). După cum rezultă din aceste curbe, torsiunea directă slăbește materialul față de torsiunea inversă, ceea ce amintește prin aceasta în oarecare măsură de efectul Bauschinger.

În lucrările lui V. S. Namestnikov [115], [116] se descrie studiul experimental al relaxării tensiunilor la întindere, plus torsiunea țevilor cu pereți subțiri. S-a stabilit că ipoteza proporționalității deviatorilor la relaxare este satisfăcută cu aceeași precizie ca și la fluaj la sarcini variabile, în condiții de încărcare proporțională. S-a mai arătat că introducerea tensiunii tangențiale maxime în ecuația principală a ipotezei ecruisării permite obținerea unei bune concordanțe între curbele de relaxare teoretice și experimentale. Această concordonță este mai bună în cazul cînd curba teoretică de relaxare s-a obținut cu luarea în considerare a compresibilității materialului.

Într-un alt articol al aceluiași autor [119] sînt descrise cercetările experimentale asupra fluajului unor epruvete tubulare cu pereți subțiri, din cupru tehnic pur, în condiții de întindere plus torsiune, la temperaturi variabile. Rezultatele experiențelor au confirmat ipoteza existenței unei legături dintre deviatorii deformațiilor și tensiunilor.

În lucrările lui I. A. Oding și G. A. Tuliakov [122], [123] se descriu rezultatele încercărilor la torsiune plus întindere a epruvetelor tubulare din oțel. Încercările s-au făcut la temperatura de 600 °C și la sarcini constante.

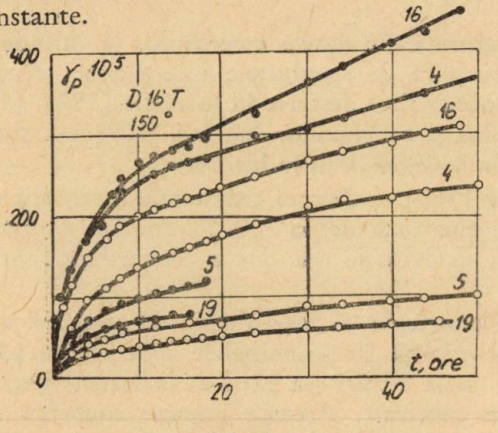


Fig. 23.

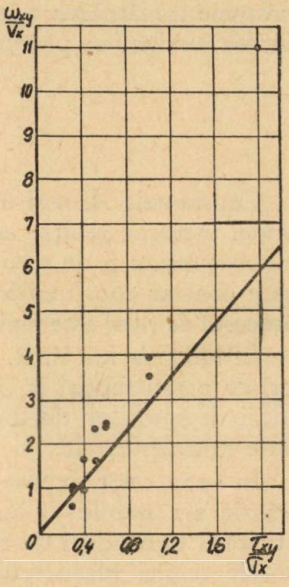


Fig. 24.

În *figura 24* se dă graficul teoretic al dependenței dintre viteza unghiulară ω_{xy} și viteza deformației longitudinale v_x și raportul dintre tensiunea tangențială τ_{xy} și ceea normală σ_x. Punctele reprezintă rezultatele experimentale. Pentru valori mici ale raportului $\frac{\tau_{xy}}{\sigma_x}$, adică la stări de tensiune apropiate de cea monaxială, datele experimentale concordă bine cu cele teoretice, iar pentru valorile mari ale acestui raport deosebirea între rezultatele experimentale și cele teoretice este considerabilă. Procesul de fluaj la torsiune decurge cu viteză mai mare, (de 2,5 ... 3 ori) decît rezultă din datele teoretice. Acest rezultat este contrar celui obținut în lucrarea lui V. S. Namestnikov [104].

În lucrările lui B. V. Zverkov [39], [40] se descriu experiențele de fluaj făcute pe epruvete tubulare confecționate din țevi pentru supraîncălzitor de abur, la acțiunea concomitentă a presiunii interioare și momentului de torsiune [39] precum și la încărcarea concomitentă cu presiune interioară și moment de încovoiere [40]. Încercările s-au făcut la temperatura de 700 °C. Vitezele de fluaj experimentale s-au comparat cu datele teoretice obținute de relația exponențială dintre viteza de deformație plastică și tensiune. S-a stabilit că datele experimentale coincid aproximativ cu cele teoretice. În articolul lui I. I. Trunin [172] se descrie studiul experimental al fluajului epruvetelor tubulare cu pereți subțiri la torsiune plus întindere. Epruvetele s-au confecționat din țevi de supraîncălzitor. Materialul epruvetelor : oțel perlitic, temperatura : 570°.

În urma acestor încercări s-a stabilit că procesul de fluaj la întindere decurge mai intens decît la torsiune, ceea ce concordă cu datele lucrării [109]. Se propune următoarea relație dintre intensitatea vitezelor de deformație și intensitatea tensiunilor, precum și tensiunea tangențială maximă :

$$\dot{\varepsilon}_i = A \cdot \sigma_i^n \cdot \tau_{max}^m$$

Constantele A, n și m se determină din datele încercărilor la întindere și torsiune. Această relație este confirmată de rezultatele încercărilor efectuate de autor, precum și de rezultatele încercărilor descrise în lucrările [122], [123], în care contrar concluziilor autorului și concluziilor lucrării [109] s-a stabilit că procesul de fluaj este mai intens la torsiune decît la întindere.

În lucrarea lui V. P. Sdobrev [155] se descriu rezultatele încercării unor tuburi cu pereți subțiri la întindere plus torsiune, la 700 °C. Ipoteza proporționalității deviatorilor de torsiune și deformație n-a dat o concordanță satisfăcătoare cu experiențele.

În baza celor expuse tragem concluzia că într-o serie de cercetări experimentale s-a stabilit o bună concordanță cu principalele ipoteze ale teoriei plasticității în condiții de fluaj. În unele lucrări s-a găsit că la sarcini variabile ipotezele teoriei plasticității nu se confirmă. Aceasta impune căutarea altor relații între componentele tensorilor tensiunii și deformației.

7. REZISTENŢĂ DE DURATĂ LA STAREA DE TENSIUNE MULTIAXIALĂ

Pentru determinarea rezistenţei organelor de maşini în condiţiile de fluaj, trebuie să se stabilească criteriul de rezistenţă de durată la tensiune multiaxială. Acest criteriu poate fi găsit numai experimental. Rezistenţa de durată la tensiune multiaxială s-a studiat prin încercarea epruvetelor tubulare cu perţi subţiri, la diferite sarcini.

În lucrările lui S. N. Katz [46], [47], [50] se descrie studiul experimental al rezistenţei de durată a tuburilor supuse la presiune interioară. Materialul tuburilor : oţel-carbon (la temperatura de încercare 500 °C [46]) şi oţel austenitic (la temperaturile 600°, 650° şi 700 °C [47]). Rezultatele încercărilor au fost comparate cu criteriile lui Tresca, Saint-Venant şi Huber-Mises.

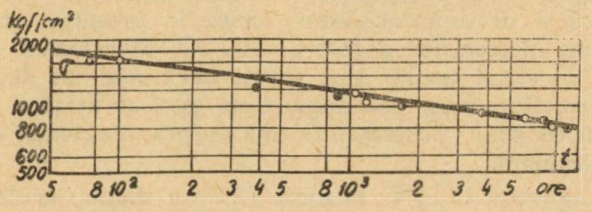


Fig. 25.

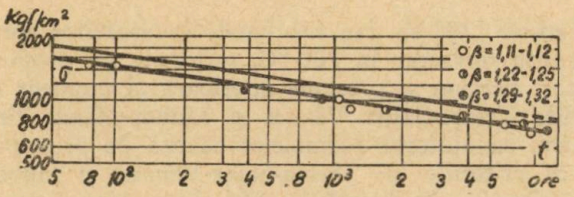


Fig. 26.

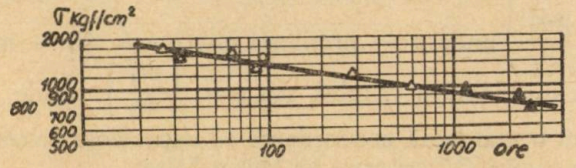


Fig. 27.

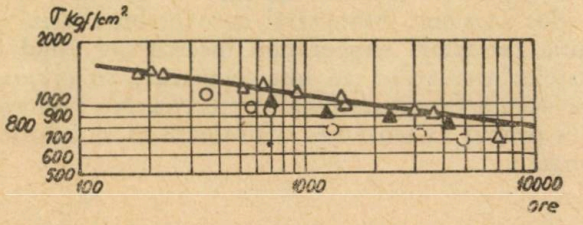


Fig. 28.

În *figura 25* se dă graficul relaţiei dintre timp şi limita rezistenţei de durată a oţelului carbon ; punctele reprezintă tensiunea echivalentă de rupere conform criteriului Tresca-Saint Vénant pentru diferitele valori ale raportului dintre raza exterioară şi cea interioară.

În *figura 26* se verifică în acelaşi fel criteriul lui Huber-Mises pentru oţelul carbon, iar în *figura 27* şi *28*, se verifică criteriul Tresca-Saint Vénant şi Huber-Mises pentru oţelul austenitic.

Din *figurile 25—28* se vede că atît criteriul Tresca-Saint Vénant, cît şi criteriul Huber-Mises, prezintă o bună concordanţă cu datele experimentale, primul criteriu avînd o precizie ceva mai mare decît al doilea.

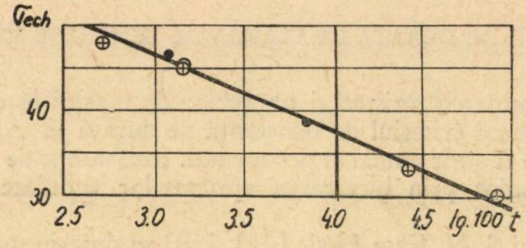


Fig. 29.

La aceeaşi concluzie au ajuns şi F. N. Lagunţov şi V. K. Sviatoslavov [74], care au efectuat încercări cu ţevi de supraîncălzitor, supuse la presiune interioară a aburului. Temperatura încercărilor a fost de 590 °C. Menţionăm că curbele rezistenţei de durată în cazul ţevilor sînt situate ceva mai jos decît curbele corespunzătoare epruvetelor, ceea ce, după toate probabilităţile, se explică prin acţiunea mediului de abur. Această influenţă asupra rezistenţei de durată a ţevilor este însă neînsemnată.

În lucrarea lui I. N. Lagunţov şi L. I. Fedotov [75] se descrie studiul rezistenţei de durată a tubului de oţel, încărcat cu presiune interioară, la temperaturi variabile.

În lucrarea lui B. V. Zverkov [39] se dau rezultatele încercărilor epruvetelor tubulare din oţel austenitic refractar la 700 °C, solicitate cu presiune interioară şi moment încovoietor, precum şi presiune interioară şi moment de torsiune. S-au verificat criteriile Tresca-Saint Vénant şi Huber-Mises. Tensiunile s-au calculat aproximativ, cu ajutorul formulelor bazate pe principiul sarcinilor limită. S-a stabilit că criteriile lui Tresca-Saint-Vénant şi Huber-Mises nu redau în intregime rezistenţa de durată la stări de tensiune pentru intervalul de sarcini de la presiunea interioară pînă la încovoiere sau torsiune. Însă pentru $0{,}2 \leqslant \psi \leqslant \infty$ $\left(\psi = \frac{p \cdot r_i^3}{M_t}\right)$ unde p — presiunea interioară, M_t — momentul de torsiune, r_i — raza interioară a tubului, sau $\psi = \left(\frac{p r_i^3}{M_i}\right)$ unde M_i momentul încovoietor, prezintă o mai bună concordanţă cu experienţa criteriul lui Tresca-Saint Vénant iar pentru $\psi < 0{,}2$ criteriul lui Huber-Mises.

V. P. Sdobîrev [153], [154], [155] a studiat rezistenţa de durată a epruvetelor tubulare la întindere plus torsiune. Materialul epruvetelor : aliaj pe bază de nichel şi oţel austenitic refractar, temperatura încercărilor fiind de 600°, 700° şi 750 °C. Rezultatele încercărilor au fost comparate cu criteriile bazate pe diferite ipoteze de rezistenţă cunoscute pînă în prezent. Nu s-au confirmat toate criteriile. Autorul a propus ca tensiunea echivalentă să se calculeze după următoarea formulă empirică :

$$\sigma_{ech} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_i).$$

În *figura 29* se dau mărimile tensiunilor echivalente de rupere în funcție de timp, mărimi obținute la încercarea epruvetelor cu diferitele rapoarte dintre tensiunea tangențială și cea normală.

Aceste rezultate au fost confirmate de cercetările experimentale ale lui I. I. Trunin [173]. El a încercat la întindere, torsiune și la întindere plus torsiune, epruvete tubulare confecționate din oțel perlitic și oțel austenitic.

8. METODE DE REZOLVARE A PROBLEMELOR DE FLUAJ STAȚIONAR ȘI NESTAȚIONAR

Calculul organelor de mașini la fluaj se face pe baza ecuațiilor de echilibru a condițiilor la suprafață, a condițiilor de compatibilitate a deformațiilor și a relațiilor între tensiuni și deformații.

În unele cazuri, condițiile de compatibilitate a deformațiilor se înlocuiesc cu ipoteze cinematice ca de exemplu ipoteza secțiunilor plane în calculul grinzilor, sau ipoteza normalelor rectilinii în calculul plăcilor.

Adesea, pentru simplificare se consideră în mod convențional că procesul de deformație a pieselor are loc la tensiuni invariabile în timp, ale căror valori și distribuții în secțiunea piesei sînt determinate la rezolvarea problemei. Acest proces de deformație — care are loc, în cazul problemelor static determinate, la forțe exterioare constante în timp — se numește fluaj staționar.

Deformația piesei la tensiuni variabile în timp se numește fluaj nestaționar.

La probleme static nedeterminate, chiar și la forțe exterioare constante în timp, variația deformațiilor este întotdeauna însoțită de variația tensiunilor și de redistribuirea lor în toată piesa de mașină.

Dacă la rezolvarea acestor pobleme se presupune că tensiunile sînt aproximativ constante în timp, atunci valorile tensiunilor obținute la rezolvarea problemei și legea de distribuție a tensiunilor se deosebesc de valorile tensiunilor din momentul inițial, cînd nu am avut încă deformații de fluaj. Însă procesul variației tensiunilor în timp rămîne neclarificat.

În realitate, așa cum arată cercetările fluajului nestaționar, în secțiunea piesei tensiunile variază continuu în timp, apropiindu-se din ce în ce mai mult de valorile obținute la rezolvarea problemelor de fluaj staționar.

Astfel, distribuția tensiunilor la fluaj staționar este cea limită. După un interval de timp, distribuția tensiunilor se apropie de cea staționară. Dovada acestei constatări lipsește în general, însă ea este confirmată mereu de calculele numerice.

Menționăm că folosirea ipotezei fluajului staționar în problemele static nedeterminate, în cazul forțelor exterioare constante în timp, conduce de regulă la valori ale deplasărilor mai reduse decît cele reale. Acest fapt se explică prin aceea că la rezolvarea problemei fluajului staționar se presupune că la procesul de curgere la tensiuni constante în timp, în punctele cele mai solicitate valorile sînt totdeauna mai mici decît cele reale. Eroarea calculului aproximativ în ipoteza fluajului staționar, poate fi destul de mică, dacă procesul de redistri-

buire a tensiunilor decurge mai intens în primul interval de timp scurt, în comparaţie cu durata de funcţionare a piesei şi după aceasta distribuţia tensiunilor se apropie de cea staţionară.

Evident că în cazurile cînd trebuie analizată variaţia şi redistribuţia tensiunilor în timp, ca de exemplu în probleme de relaxare, ipoteza fluajului staţionar nu poate fi luată în consideraţie.

Adesea în calcule, ipoteza fluajului staţionar este combinată cu ipoteza vitezei constante de deformaţie. În lucrările noastre [87], [126] se arată că ipoteza vitezei constante în problemele fluajului nestaţionar cît şi în cele ale fluajului staţionar poate fi înlăturată fără a complica soluţia acestor probleme. Aceasta ne permite să sporim considerabil precizia calculelor la fluaj.

Calculele executate în ipoteza fluajului staţionar sînt echivalente cu calculele efectuate cu relaţii neliniare între tensiuni şi deformaţii. În special în cazul folosirii relaţiei exponenţiale între viteza deformaţiei plastice şi tensiune (11) soluţiile acestor probleme sînt echivalente cu studiul stării plastice a pieselor în cazul ecruisării exponenţiale. De aceea, toate metodele de calcul în cazul relaţiilor neliniare între tensiuni şi deformaţii, ca de exemplu metoda soluţiilor elastice a lui A. A. Iliuşin [43], metoda parametrilor variabili ai elasticităţii a lui I. A. Birger [7], se pot folosi şi în calculul fluajului staţionar.

Cînd se aplică relaţia exponenţială dintre viteza de deformaţie şi tensiune, rezolvarea problemelor stărilor plastice ale pieselor la ecruisare exponenţială, din care o serie au fost obţinute de V. V. Sokolowski [157], se extinde uşor şi asupra fluajului.

L. M. Kaceanov [53] a elaborat metode variaţionale de rezolvare a problemelor de fluaj staţionar. El a stabilit două principii variaţionale : principiul puterii totale minime şi principiul dispersiei suplimentare minime. Pentru formularea acestor principii s-au introdus următoarele noţiuni :

I) Puterea forţelor exterioare date

$$\mathfrak{L} = \int (x \cdot v_x + y \cdot v_y + z \cdot v_z)\, dv + \int_s (x_v v_x + y_v v_y + z_v v_z)\, ds$$

unde

v_x, v_y, v_z — componentele vitezei de deplasare,
x, y, y — componentele forţelor de volum,
x_v, y_v, z_v — componentele tensiunilor de suprafaţă.

II) Dispersia :

$$L = \int_0^{\dot{\varepsilon}_l} \sigma_l d\dot{\varepsilon}_l .$$

III) Dispersia suplimentară :

$$\Lambda = \int_0^{\sigma_l} \dot{\varepsilon}_l \cdot d\sigma_l .$$

IV) Dispersia și dispersia suplimentară a întregului corp :

$$\tilde{L}=\int L\cdot dv,\ \tilde{\Lambda}=\int_v \Lambda dv.$$

Conform principiului puterii totale minime pentru mișcarea reală, puterea totală a sistemului $\tilde{L}=\mathfrak{L}$ atinge minimul.

$$\delta(\tilde{L}-\mathfrak{L})=0$$

Conform principiului dispersiei suplimentare minime, dacă puterea de variație a forțelor exterioare la viteze reale este nulă

$$\int_s (v_x\delta x_v+v_y\delta y_v+v_z\delta z_v)\,ds=0$$

atunci, dintre toate stările posibile de tensiune statică numai cea reală conduce la un minim al dispersiei suplimentare :

$$\delta\tilde{\Lambda}=0$$

sau :

$$\tilde{\Lambda}=\min. \tag{29}$$

Menționăm că condiția anulării puterii variației forțelor exterioare se realizează în cazul cînd pe o parte din suprafață S_1 sînt date tensiunile ($\delta x_v=\delta y_v=\delta z_v=0$) iar pe partea S_2 sînt nule vitezele ($v_x=v_y=v_z=0$).

Folosind al doilea principiu se pot construi comod soluții aproximative ale problemelor. Notăm cu semnul ′ (prim) tensiunile în limitele elasticității $\sigma'_x,\ldots\tau'_{zx}$, iar cu indice zero, tensiunile din starea limită ($\sigma^0_x,\ldots\tau^0_{zx}$). Considerăm că aceste mărimi sînt cunoscute. Soluția ecuației variaționale se caută sub forma :

$$\sigma_x=\sigma^0_x+k(\sigma'_x-\sigma^0_x)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\tau_{zx}=\tau^0_{zx}+k(\tau'_{zx}+\tau^0_{zx})$$

Introducînd aceste expresii în ecuația (29) obținem :

$$\tilde{\Lambda}=\tilde{\Lambda}(K)$$

Valoarea factorului de multiplicare K se determină din condiția necesară a minimului :

$$\frac{\partial\tilde{\Lambda}}{\partial K}=0.$$

În articolul lui V. I. Rosenblum [144] sînt analizate ecuațiile aproximative ale fluajului staționar construite pe baza potențialului curgerii a lui Tresca-Saint-Vénant. Se arată că în mai multe cazuri folosirea acestei ecuații conduce la erori considerabile.

În lucrarea lui Iu. V. Nemirovski [121] sînt deduse ecuațiile fundamentale ale fluajului staționar bazate pe criteriul tensiunii reduse maxime, ceea ce din punct de vedere geometric corespunde înlocuirii cilindrului circular al lui

Huber-Mises pentru-o prismă exagonală regulată circumscrisă. Aceste ecuaţii se folosesc pentru rezolvarea problemelor întinderii polar simetrice ale unei plăci infinite cu orificii.

Pentru rezolvarea problemelor fluajului nestaţionar trebuie folosite ipotezele de fluaj. Calculele pe baza ipotezei îmbătrînirii sînt echivalente cu calculele la rezistenţă şi rigiditate, pe baza relaţiilor neliniare între tensiuni şi deformaţii.

Pentru calcule este foarte comodă formularea lui Iu. N. Rabotnov. Dacă în calculul pieselor la fluaj trebuie să se determine tensiunile şi deformaţiile pentru o valoare dată a timpului, atunci calculul la rezistenţa şi rigiditatea piesei se va face folosind curba izocronă de fluaj pentru timpul dat. De aceea, la fel ca şi în cazul fluajului staţionar, toate metodele cunoscute pentru calculul efectuat dincolo de limita elasticităţii, ca de exemplu : metoda soluţiilor elastice [43], metoda parametrilor variabili ai elasticităţii [7], metodele variaţionale [51], se pot folosi şi pentru calcule pe baza ipotezei îmbătrînirii.

Menţionăm că în cazul similitudinii curbelor izocrone de fluaj la sarcini constante, tensiunile nu variază în timp, iar deformaţiile sînt proporţionale cu funcţia de timp. Astfel, în acest caz rezultatele calculelor bazate pe ipoteza îmbătrînirii coincid cu soluţiile problemelor de fluaj staţionar.

Folosirea ipotezei de fluaj modificată a lui N. M. Beleaev, aşa cum am arătat în lucrările noastre [87], [126], permite obţinerea unor soluţii analitice sub formă implicită. Menţionăm că în lucrarea lui I. V. Stasenko [164] s-a elaborat o metodă de rezolvare a problemelor fluajului nestaţionar pe baza ipotezei îmbătrînirii formulate în relaţia (4), bazată pe liniarizarea ecuaţiilor fundamentale a problemelor pentru intervale scurte de timp.

Folosirea în calculul fluajului a ipotezei curgerii conduce la rezultate mai complicate decît folosirea ipotezei îmbătrînirii. Aşa cum arată L. M. Kaceanov [53], pentru calculele efectuate pe baza ipotezei curgerii este foarte eficace aplicarea metodelor variaţionale. El a stabilit principiul puterii suplimentare minime. Pentru formularea acesteia s-a introdus noţiunea de potenţial elastic :

$$\Pi = \frac{\sigma_o^2}{2K} + \frac{\sigma_i^2}{2G},$$

unde :

$\sigma_o = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3}$ — tensiunea normală medie,

G — modul de elasticitate de ordinul doi,

$K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$ — modul de elasticitate volumetric.

Conform principiului puterii suplimentare minime, în aceeaşi condiţie ca şi în cazul principiului dispersiei suplimentare, distribuţia reală a tensiunilor este caracterizată prin minimul puterii suplimentare $\Lambda + \frac{\partial \Pi}{\partial t}$ adică :

$$\delta \int_v \left(\Lambda + \frac{\partial \Pi}{\partial t} \right) dv = o$$

Soluția aproximativă a acestei ecuații se caută sub forma :

$$\sigma_x = \sigma'_x + \tau(\sigma''_x - \sigma'_x),$$

. . . . . .

$$\tau_{zx} = \tau'_{zx} + \tau(\tau''_{zx} - \tau'_{zx}),$$

unde semnul $''$ (secund) reprezintă tensiunile în cazul fluajului staționar. Din condiția minimului puterii suplimentare, în cazul curbelor similare de fluaj, se obține ecuația diferențială pentru factorul τ

$$B = \frac{d\tilde{\Lambda}_1}{d\tau} + \frac{d^2\tilde{\Pi}}{d\tau^2} \cdot \frac{d\tau}{dt} = 0 \tag{30}$$

unde :

$$\tilde{\Lambda}_1 = \frac{\tilde{\Lambda}}{B}$$

$\Pi = \int_v \Pi dv$ — potențialul elastic al întregului corp.

Soluția ecuației diferențiale (30) permite stabilirea relației dintre factorul τ și timpul t.

În lucrarea lui L. M. Kaceanov [56] se arată că această soluție este în fond o primă aproximație și se analizează modul de construire a unor soluții mai exacte. Într-o altă lucrare [58] a aceluiași autor, principiile extreme elaborate de el pentru un corp izotrop sînt adaptate pentru cazul corpului ortotrop.

În lucrarea lui P. S. Kuratov și V. I. Rosenblum [71] se propune metoda rezolvării numerice a problemelor de fluaj nestaționar. La baza rezolvării stă ipoteza curgerii. Perioada fluajului se împarte în intervale scurte de timp. Determinarea creșterilor de tensiune și deformație în aceste intervale scurte de timp conduce la o problemă liniară originală, în multe privințe analogă cu problema termoelasticității.

V. D. Kliușnikov, pe baza ipotezei curgerii [64], arată că în anumite condiții pentru legăturile dintre caracteristicile constante și modul de încărcare al corpului, problema fluajului nestaționar poate fi redusă la soluționarea a două probleme de elasticitate.

Folosirea ipotezelor eredității plastice și a ecruisării conduce la dificultăți matematice mari. Parțial aceste dificultăți au fost învinse în lucrările lui Iu. N. Rabotnov și ale colaboratorilor săi.

În lucrarea lui S. A. Șesterikov [182] se analizează principiile variaționale în ipoteza ecruisării. Din cauza complexității rezolvării problemelor de

fluaj un interes mare prezintă metoda modelării. Modelarea permite ca prin încercarea de durată relativ scurtă a unui model din material puţin rezistent la fluaj, să se analizeze fluajul obiectelor reale.

În lucrarea lui D. P. Varşavski, P. I. Boguslavski şi .I. G. Polumordvinova [23] s-au stabilit condiţiile modelării la fluaj. S-a folosit ipoteza îmbătrînirii în felul cum a formulat-o Iu. N. Rabotnov. Metoda modelării a fost verificată experimental prin încercarea la fluaj a obiectelor în mărime naturală (oţel) şi a modelelor lor (Cu) sub formă de plăci circulare, semicirculare, diafragme, arcuri cilindrice elicoidale de întindere şi vase. Datele experimentale au confirmat metoda elaborată.

În lucrarea lui Iu. N. Rabotnov pe baza ipotezei ecruisării în formularea (14) şi (16) se analizează posibilităţile de modelare a proceselor de fluaj a metalelor cu ajutorul maselor plastice.

În lucrarea lui G. H. Listinski [76] se analizează problemele modelării unor cîmpuri de viteză a deformaţiilor prin diferite cîmpuri de solicitări exterioare. În special, se studiază problema modelării fluajului unor corpuri încălzite neuniform prin fluajul corpurilor încălzite uniform.

Studiile efectuate în ultimul timp au arătat că metoda optică de cercetare a tensiunilor se poate folosi nu numai pentru rezolvarea problemelor elastice, ci şi pentru studiul stării de tensiune dincolo de limita elasticităţi şi în condiţii de fluaj. În acest din urmă caz, metoda poartă numele de fotofluaj. Ca material, pentru modele, se folosesc mase plastice izotrope care au un fluaj considerabil. În mai multe lucrări I. I. Bugakov [16], [19] a determinat o serie de probleme a căror rezolvare se poate obţine prin fotofluaj. Se analizează în special modelarea fluajului capului în forma de T al paletelor de turbină [21].

În lucrarea aceluiaşi autor [17] se descrie studiul experimental al fluajului celuloidului tehnic la tensiuni constante, în condiţii de stare de tensiune mono- şi biaxială şi la tensiuni variabile în condiţii de tensiune monoaxială. S-a stabilit că, în cazul unor sarcini care variază continuu, curbele experimentale se situează între curbele după teoria ecruisării şi cele corespunzătoare teoriei eredităţii. Teoria curgerii conduce la rezultate ceva mai slabe.

9. BARE ŞI SISTEME DE BARE

Problema încovoierii pure a unei bare, în ipoteza fluajului staţionar şi în ipoteza îmbătrînirii, se rezolvă elementar. Această rezolvare este expusă în lucrările [126] şi [53]. În lucrarea [53], spre comparare cu rezolvarea exactă, se dă şi rezolvarea problemei fluajului staţionar al unei bare la încovoiere pură, prin metoda variaţională aproximativă.

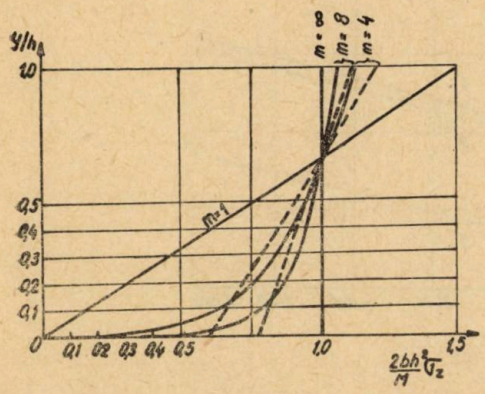


Fig. 30.

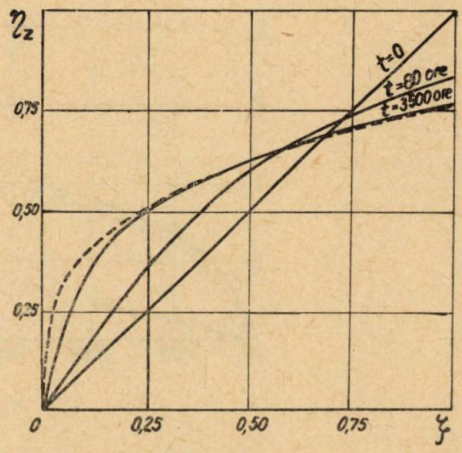


Fig. 31.

În *figura 30* [53], se prezintă diagrama tensiunilor în secțiunea transversală a unei grinzi dreptunghiulare în stare elastică (m=1), în stare limită (m=∞), în ipoteza fluajului staționar, obținute prin metoda exactă pentru m=4 și m=8, precum și cele obținute pri nmetoda variațională aproximativă (linii întrerupte). După cum se vede din figură, metoda variațională dă un grad de precizie bun.

Conform ipotezei îmbătrînirii în formularea dată de Iu. N. Rabotnov, problema a fost analizată în articolul [129]. S-a folosit relația exponențială între viteza de deformație plastică și tensiune.

În lucrarea noastră [90] problema a fost analizată și pentru paletele de rotor ale turbinelor axiale. Paleta a fost calculată la întindere și încovoiere, considerîndu-se că axa neutră se află în afara secțiunii, adică tensiunile formate în urma încovoierii sînt mai mici decît tensiunea produsă de întindere, așa cum se produce deseori la paletele de turbină. S-au elaborat două variante de calcul în funcție de mărimea raportului dintre tensiunea maximă de încovoiere și tensiunea de întindere maximă pentru momentul inițial.

În lucrarea noastră [27] problema încovoierii pure a unei bare drepte a fost soluționată și pe baza ipotezei modificate a îmbătrînirii, a lui N. M. Beleaev. Această rezolvare a permis urmărirea variației tensiunilor în timp, precum și stabilirea erorilor de determinare a deplasărilor în ipoteza fluajului staționar.

În *figura 31*, în coordonatele (ξ, η_z se dă diagrama tensiunilor ($\xi = 2\,y/h$, unde y — distanța de la axa neutră, h — înălțimea secțiunii transversale, $\eta_z = \sigma/\sigma_{max}(o)$ unde σ — tensiunea în momentul t iar $\sigma_{max}(o)$ — tensiunea maximă în momentul inițial) în secțiunea transversală a grinzii dreptunghiulare aflate în condiții de încovoiere pură, pentru moment de încovoiere constant în timp. Se

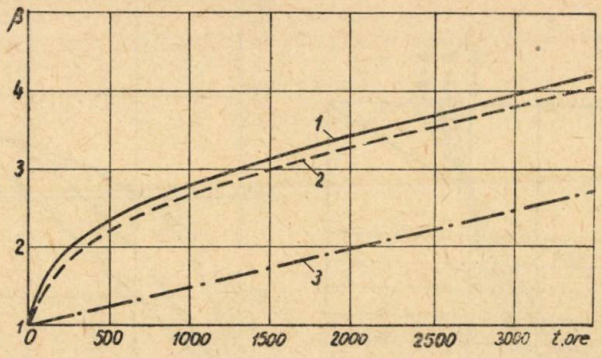


Fig. 32.

consideră că $\sigma_{max}(o)=450$ kgf/cm^2, grinda este uniform încălzită la 454 °C, materialul grinzii oţel-carbon cu 0,35% C. În *figura 32* [87] se dă diagrama relaţiei dintre curba adimensională $\beta=\varkappa/\varkappa(o)$ şi timp, (unde $\varkappa$ — curbura în momentul t, iar $\varkappa$ (o) — curbura în momentul iniţial) pentru grinda considerată (curba 1 — conform ipotezei modificate de fluaj a lui N. M. Beleaev, curba 2 — în ipoteza fluajului staţionar, curba 3 — în ipoteza fluajului staţionar admiţînd că viteza de deformaţie este constantă). După cum rezultă din figură, folosirea ipotezei vitezei constante conduce la erori mari în determinarea curburii, în timp ce ipoteza fluajului staţionar dă o eroare relativ mică. Aceasta din urmă scade cu timpul.

În cartea lui L. M. Kaceanov se expune rezolvarea prin metode variaţionale a problemei fluajului nestaţionar la încovoiere pură, a grinzii, pe baza ipotezei curgerii. Tot acolo se analizează fluajul staţionar şi nestaţionar al diferitelor grinzi static determinate şi static nedeterminate, precum şi pentru grinzi curbe.

Folosirea ipotezei ecruisării în rezolvarea problemelor fluajului nestaţionar al barei cu secţiune transversală dreptunghiulară la încovoiere pură, se analizează în lucrarea lui N. N. Şcetinin [90]. În acest caz s-a folosit ipoteza ecruisării în formularea (14), (17).

În prima parte s-a arătat că expresia nu satisface condiţia necesară pentru $f(\sigma)$. În consecinţă, aşa cum arată înuşi autorul, lîngă axa neutră apar zone în care tensiunile îşi schimbă semnul, ceea ce este evident imposibil. Pentru a înlătura aceasta, autorul a fost nevoit să schimbe întrucîtva ecuaţia de bază integro-diferenţială.

În lucrarea lui B. F. Şorr [187] se analizează fluajul nestaţionar al barelor încălzite neuniform cu secţiune transversală arbitrară la încovoiere oblică plus întindere. Pentru rezolvarea problemei se foloseşte ipoteza ecruisării în formu-

larea (14), (17). Se presupune că mărimea a din (17) este legată de temperatura absolută T prin relația :

$$a = a_0 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right)$$

unde a_0 și T_0 — constante pentru materialul dat.

În lucrarea lui B. F. Șorr și P. M. Nafikov [188], se analizează calculul barelor întinse și încovoiate, în cazul ciclurilor repetate de încărcare și încălzire. S-a luat ca bază ipoteza ecruisării.

Problema fluajului staționar și nestaționar al unei bare supuse la torsiune, cu secțiune circulară, este matematic analogă cu problema încovoierii pure a barei dreptunghiulare în condiții de fluaj.

Fluajul staționar al unei bare torsionate, cu secțiune circulară, profile cu pereți subțiri, atît închise cît și deschise, de secțiune dreptunghiulară, se analizează în lucrările [126] și [53]. Cu excepția ultimului caz (secțiuni dreptunghiulare) problemele sînt rezolvate sub forma implicită. Pentru bare cu secțiune dreptunghiulară, în lucrarea [53] problema se rezolvă prin metoda variațională, iar în [126] prin metoda Bubnov-Galerkin. Valoarea aproximativă a rigidității pentru o astfel de bară, în condiții de fluaj, este dată în lucrarea lui P. Ia. Boguslavski [8].

În lucrarea [53] s-a analizat de asemenea fluajul staționar al barelor circulare cu secțiune variabilă.

Fluajul nestaționar al unei bare circulare conform ipotezei modificate a lui N. M. Beleaev a fost analizat în articolul nostru [87] și în lucrarea [126], iar pe baza ipotezei curgerii în formularea (11) și pe baza metodelor variaționale în lucrarea [53].

Aplicarea rezultatelor obținute prin rezolvarea problemei fluajului staționar al unei bare circulare răsucite la calculul arcurilor clindrice elicoidale de întindere și compresiune este analizată în lucrarea [53].

Relaxarea forțelor interioare în secțiunea transversală a sîrmei arcurilor cilindrice elicoidale, supuse la torsiune și întindere — compresiune, se analizează în lucrarea lui Z. G. Kuleșova [70].

În aceeași lucrare se analizează și tensiunile remanente apărute în secțiunea transversală a sîrmei arcului în funcție de durata încărcării. *Figura 33* reprezintă diagrama tensiunilor rema-

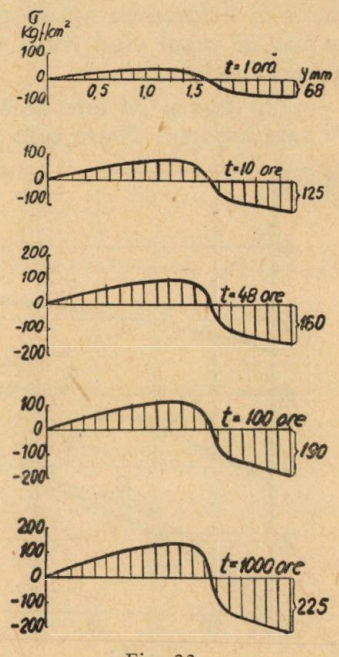


Fig. 33.

nente în secţiunea transversală a sîrmei arcului de torsiune (diametrul arcului 50 mm, diametrul sîrmei 5 mm, numărul de spire 5) pentru diferite durate de încărcare [70].

În lucrarea lui V. I. Rosenblum [142] s-a folosit pentru calculul fluajului staţionar al diafragmelor de turbine metoda teoriei barelor subţiri a lui Kirchoff-Klebsch. Diafragma, care reprezintă o placă semiinelară, rezemată pe conturul exterior şi încărcată printr-o presiune uniformă, s-a calculat ca o bară curbă încovoiată şi răsucită, avînd o secţiune dreptunghiulară îngustă. Rezolvarea prin metoda lui Ritz a permis evaluarea simplă a vitezei maxime de încovoiere, dar nu a permis calculul tensiunii. Această problemă a fost rezolvată în lucrarea lui P. Ia. Boguslavski [9] pe baza ipotezei îmbătrînirii în formularea lui Iu. N. Rabotnov. Pentru rezolvare s-a folosit metoda aproximaţiilor succesive. Rezultatele calculelor sînt comparate cu datele experimentale.

În lucrarea lui A. S. Volfson [26] se analizează distribuţia sarcinii în spirele filetului, în condiţii de fluaj staţionar.

10. TUBURI CU PEREŢI GROŞI ŞI DISCURI

Rezolvarea problemei fluajului staţionar la un tub cu pereţi groşi încărcat cu presiune internă şi externă, cu folosirea relaţiei exponenţiale între viteza de deformaţie plastică şi tensiune, este expusă în lucrările [126] şi [53]. S-a considerat că deformaţia axială plastică a tubului este nulă. Aceasta rămîne valabil numai în cazul cînd forţa axială apare numai din cauza presiunii exercitate asupra fundului.

În *figura 34* este dată diagrama tensiunilor într-un tub cu pereţi groşi în care raportul dintre raza interioară şi cea exterioară este 0,5 la fluaj staţionar ($n=3$ — linii continue) şi în limitele elasticităţii (linii întrerupte). Tubul este încărcat de o presiune interioară [126]. Este interesant de menţionat caracterul cu totul diferit al curbelor tensiunilor circumferenţiale. La fluaj staţionar, tensiunea circumferenţială maximă apare în punctele conturului exterior şi nu în cele ale conturului interior ca în limitele elasticităţii.

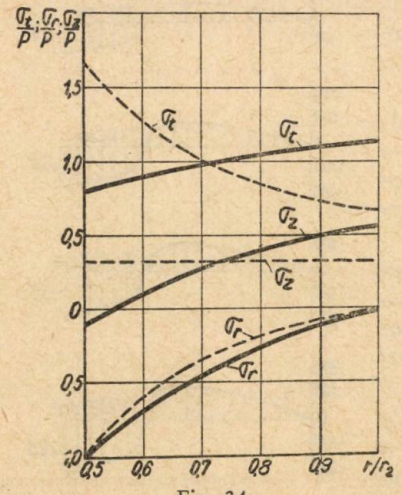


Fig. 34.

Fluajul staţionar al tuburilor cu pereţi groşi la încălzire neuniformă pe rază este analizată în cartea lui L. M. Kaceanov [53]. În lucrarea lui V. I. Rosenblum [146] sînt rezolvate o serie de probleme de fluaj staţionar la cilindrii cu pereţi groşi, la încălzire neuniformă în lungul axei.

În aceeaşi lucrare a lui L. M. Kaceanov [53], se expune rezolvarea problemei fluajului

staționar la tuburi ovale cu pereți de grosime neuniformă. Problema s-a rezolvat prin metoda parametrului mic.

După ipoteza îmbătrînirii în formularea lui Iu. N. Rabotnov, fluajul nestaționar al unui tub cu pereți groși, încărcat cu presiune interioară și exterioară, este analizat în lucrarea [129]. În lucrarea noastră [87] aceeași problemă s-a rezolvat pe baza ipotezei modificate a lui N. M. Beleaev. Ca și în cazul încovoierii pure a unei bare de secțiune dreptunghiulară, această soluție a permis să se urmărească variația tensiunilor în timp și stabilirea erorilor la determinarea deplasărilor, în ipoteza fluajului staționar.

În lucrarea [53] se expune rezolvarea prin metoda variațională a problemei fluajului nestaționar, la un tub cu pereți groși încărcat cu presiune interioară, conform ipotezei curgerii.

Aplicarea ipotezei ecruisării la rezolvarea acestei probleme este analizată în articolul lui F. S. Ciurikov [180], folosindu-se formularea (14) și (16). Problema a fost rezolvată prin metoda soluțiilor elastice a lui A. A. Iliușin. În aceeași lucrare se analizează relaxarea tensiunilor într-un tub cu pereți groși fixat prin strîngere pe un arbore rigid.

În toate cercetările mai sus amintite în problema fluajului tuburilor cu pereți groși s-a presupus că deformația axială a tubului este nulă.

În lucrarea lui B. F. Șorr [189] se analizează fluajul cilindrilor cu pereți groși încălziți neuniform și supuși la solicitări și încălziri ciclice.

În lucrarea noastră [93] se analizează fluajul nestaționar al unui cilindru cu pereți groși în rotație, încălzit neuniform pe rază. La rezolvarea problemei s-a folosit ipoteza îmbătrînirii în formularea lui Iu. N. Rabotnov.

În *figura 35* se dau curbele tensiunilor în limitele elasticității în momentul inițial (linii întrerupte) și după 2 000 de ore (linii continue) [93]. Se vede din diagramă că intensitatea tensiunilor în punctul cel mai solicitat scade cu 32% după 2 000 de ore.

În lucrarea lui V. I. Rosenblum [149] se analizează starea de tensiune a rotorilor forjați dintr-o bucată, în condiții de fluaj. Pentru aceasta, din rotor s-a separat convențional un disc echivalent cu butuc, a cărui lungime poate fi considerată aceeași ca și în calculul în domeniul elastic — corpul discului echivalent se calculează prin metode obișnuite ; butucul se consideră ca fiind un tronson de cilindru în rotație. În *figura 36* se compară curbele tensiunilor circumferențiale într-un cilindru și un disc cu dimensiuni egale $\left(\mu = \frac{1}{n}\right)$ Aceste epure diferă mult între ele.

În articolul lui I. N. Danilova [32] se analizează starea de tensiune a unui cilindru cu pereți groși în rotație la porniri și opriri repetate. Studiul se bazează pe ipoteza ecruisării în formularea (14) și (16). Se presupune că în perioada de pornire viteza unghiulară și temperatura gazului care scaldă suprafața exterioară a rotorului variază liniar în timp, apoi un timp oarecare rămîn constante, după care, scad brusc la zero. Temperatura mediului se consideră constantă. După

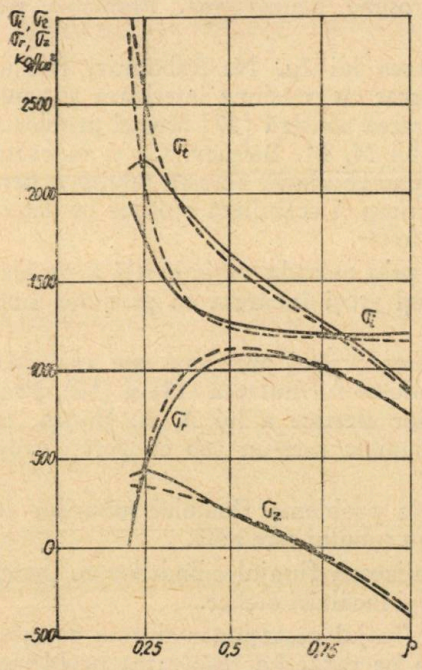


Fig. 35.

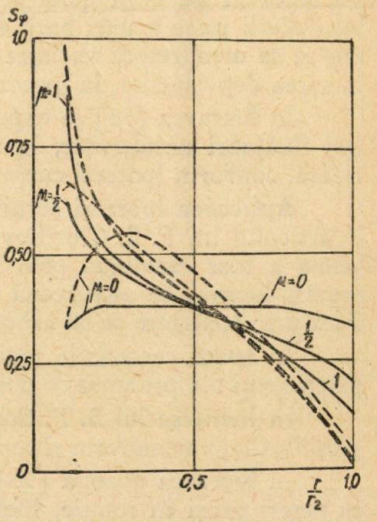


Fig. 36.

oprire şi răcire, în rotor apar tensiuni remanente, care la pornirea următoare devin iniţiale. Fluajul staţionar al discurilor în rotaţie, folosind relaţia exponenţială între viteza de deformaţie plastică şi tensiune, a fost analizat în lucrările noastre [84] [92] precum şi în articolul lui M. A. Radţig [139].

În lucrările [84] şi [139] ecuaţiile diferenţiale de bază sînt rezolvate prin metode numerice. În acest caz s-a folosit rezolvarea problemei stării plastice a discului cu ecruisare exponenţială formulată de V. V. Sokolovski [157]. În lucrarea [92] problema a fost rezolvată prin metoda aproximărilor succesive, considerînd în aproximaţia iniţială nulă, o distribuţie a tensiunilor în limitele elasticităţii.

În *figura 37* se dau curbele tensiunilor în discul de grosime variabilă, în aproximaţia iniţială, în ceea primă şi a doua [92]. După cum rezultă din această diagramă procesul de apromixare succesivă prezintă o bună convergenţă. În lucrarea lui A. G. Kostiuk [66] se rezolvă problema determinării profilului unui disc în rotaţie, pentru o lege dată pentru variaţia tensiunilor sau deformaţiilor

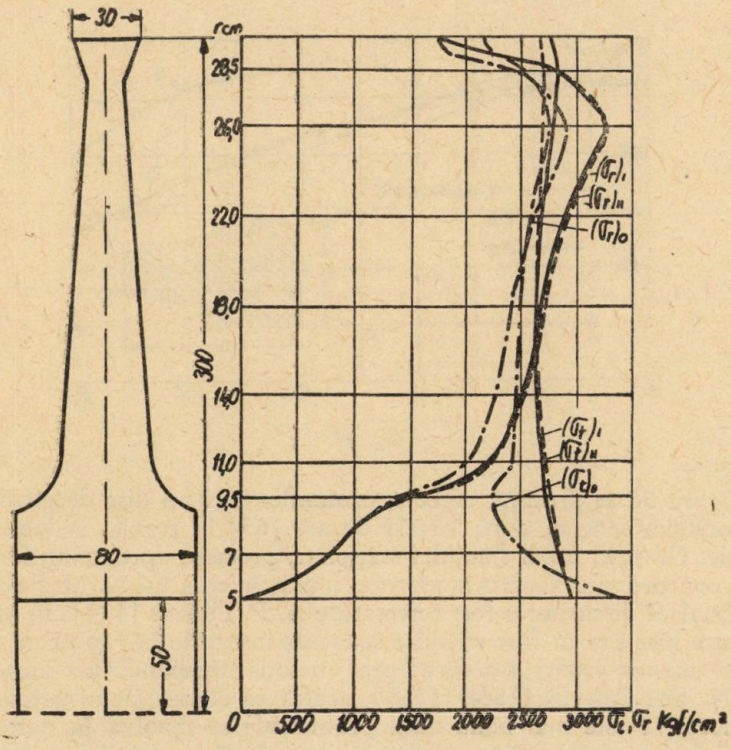


Fig. 37.

de-a lungul razei. Se admite starea de fluaj staționar. În cazul reprezentării aproximative a tensiunilor, problema se reduce la cvadraturi $\sigma_i = \sigma_t$, unde σ_t este tensiunea circonferențială. Pentru un disc de egală rezistență la fluaj ($\xi_i = \text{const}$), s-a obținut o soluție exactă folosindu-se o lege de variație a temperaturii arbitrară.

În lucrarea lui O. V. Sosnin [160] se analizează fluajul unui disc ortotrop. Admițînd că axele principale de anizotropie coincid cu axele principale ale tensiunilor apare posibilitatea generalizării criteriului Tresca-Saint Vénant, în relațiile dintre viteza de deformație și tensiune.

Ipoteza îmbătrînirii în calculul discurilor la fluaj a fost folosită în lucrările lui N. M. Șneiderovici [185], A. G. Kostiuk [65] I. I. Trunin [170] și A. F. Pronkin [127]. În lucrarea [185] problema s-a rezolvat pe baza ipotezei îmbătrînirii în formularea (3), iar în celelalte lucrări, pe baza ipotezei îmbătrînirii în formularea lui Iu. N. Rabotnov.

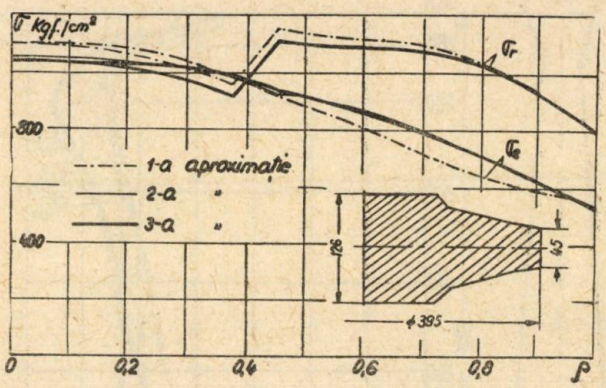


Fig. 38.

În *figura 38* se prezintă curbele tensiunilor într-un disc de grosime variabilă fără orificiu central, după 10 000 de ore [65] în prima, a doua şi a treia aproximaţie. Ca şi în cazul fluajului staţionar, procesul aproximaţiilor succesive dă o bună concordanţă. Conform ipotezei îmbătrînirii a lui N. M. Beleaev, fluajul nestaţionar al discurilor a fost cercetat de A. P. Filikov [174]. În toate lucrările analizate mai sus au fost stabilite ecuaţiile integrale în raport cu tensiunile. Rezolvarea acestor ecuaţii s-a făcut prin metoda aproximărilor succesive. Mai tîrziu R. N. Şneiderovici [186], [156] a arătat că convergenţa metodei aproximărilor succesive este mai bună dacă problemele se rezolvă în deformaţii, cu condiţia ca pentru aproximarea stării iniţiale nule să se aleagă distribuţia deformaţiilor în limitele elasticităţii. În linii mari, aceasta se explică prin faptul că diferenţa dintre deformaţii la deformări în limitele elasticităţii şi dincolo de această limită, este mai mică decît între tensiuni.

Folosirea maşinii electronice de calcul Strela pentru determinarea tensiunilor şi deplasărilor în discuri în limitele elasticităţii şi dincolo de această limită, precum şi în condiţiile de fluaj, este analizată în lucrarea lui A. V. Ameliancic [1]. Pentru calculul la fluaj se foloseţe ipoteza îmbătrînirii în formularea lui Iu. N. Rabotnov şi metoda parametrilor variabili de elasticitate [7].

V. P. Rabinovici şi Iu. N. Rabotnov au efectuat o cercetare experimentală amplă asupra rezistenţei de durată a discurilor din 4 oţeluri şi aliaje diferite [133].

Discurile încercate s-au calculat pe baza ipotezei îmbătrînirii în formularea lui Iu. N. Rabotnov. Calculele au arătat că tensiunile în discuri se redistribuie rapid în timp şi după cîteva ore de încercare procesul de fluaj decurge la tensiuni constante (fluaj staţionar).

Pentru verificarea calculelor s-au măsurat experimental tensiunile remanente, mărimile cărora concordă bine cu datele teoretice.

Compararea tensiunilor circumferenţiale maxime calculate prin strunjire interioară cu curbele rezistenţei de durată a materialului a condus pe autorii

lucrării la concluzia că tensiunea normală maximă reprezintă un criteriu de rezistență de durată a discului.

Folosirea ipotezei curgerii în calculul fluajului nestaționar al discurilor, folosindu-se metode variaționale, se analizează în lucrarea lui M. A. Radțig [139].

În lucrările lui P. S. Kuratov și V. L. Fomin [72] se prezintă soluția problemei fluajului nestaționar al discurilor după ipoteza curgerii. S-a folosit în aceasta metoda numerică de integrare a ecuațiilor diferențiale ale fluajului nestaționar [71], care permite reducerea calculelor la rezolvarea problemelor pseudo-termo-elastice.

În lucrările lui F. A. Ciurikov [181], Iu. M. Rabotnov [132] și O. V. Sosin [158], [159], problema fluajului nestaționar al discului de grosime constantă se rezolvă pe baza ipotezelor ecruisării în formulările (14), (15) și (14), (16). În lucrarea (181) ecuațiile de bază sînt rezolvate prin metoda soluțiilor elastice a lui A. A. Iliușin. În lucrarea [132] se postulează existența unui potențial de curgere Saint-Vénant. Aceasta permite folosirea rezolvării problemei sub forma implicită. În lucrarea [159] expresiile tensiunilor se iau sub aceeași formă ca și în lucrarea lui L. M. Kaceanov [53], dar funcția necunoscută de timp se determină din condiția minimului erorii pătratice apărute din cauza neîndeplinirii condițiilor de compatibilitate a deformațiilor.

În lucrarea lui O. V. Sosin [161] se analizează, pe baza ipotezei ecruisării, fluajul nestaționar al discurilor neuniform încălzite, de grosime variabilă.

11. PLĂCI ȘI PÎNZE

Fluajul staționar al plăcilor de grosime constantă, atît circulare cît și inelare, încărcate axial simetric, a fost studiat de L. M. Kaceanov [53] precum și în lucrările noastre [89], [126]. L. M. Kaceanov a folosit pentru rezolvarea acestor probleme metode variaționale : metoda lui Ritz, precum și metoda dispersiei suplimentare minime. În lucrările noastre s-a aplicat metoda Bubnov-Galerkin, care în esență este echivalentă cu metoda lui Ritz. Prin aceste metode s-au rezolvat o serie de scheme de calcul. În lucrarea noastră [95], pentru rezolvarea problemei s-a folosit criteriul Tresca-Saint Vénant și legea asociată a curgerii. Aceasta a permis rezolvarea problemei sub forma implicită, chiar și pentru plăci de grosime variabilă. Se arată că, în unele cazuri, aplicarea criteriului Tresca-Saint Vénant și a legii asociate de curgere conduce la concluzia că secțiunea radială a plăcii nu se deformează ci se rotește cu un anumit unghi, ca un corp rigid întreg. Această ipoteză se folosește în calculul deformației de rotire a inelelor. Compararea soluției bazate pe criteriul Tresca-Saint Vénant cu soluția bazată pe criteriul lui Mises pentru cazul unei plăci circulare solicitate de o presiune distribuită uniform și sprijinită pe contur, a arătat că prima soluție dă o viteză de încovoiere maximă cu 44% mai mare decît a doua.

Prin aceeași metodă în articolul lui B. N. Duidenko [35] s-a rezolvat problema fluajului staționar pentru o placă circulară încastrată pe contur și solicitată cu o presiune uniform distribuită.

În lucrarea lui A. F. Pronkin [128] se expune metoda de calcul la fluaj a unor discuri în rotaţie încălzite neuniform, ţinînd seama de încovoierea lor, pe baza ipotezei îmbătrînirii în formularea lui Iu. N. Rabotnov.

Fluajul staţionar al inelelor cu secţiune transversală dreptunghiulară este analizat în lucrarea [126], iar fluajul nestaţionar al acestor inele în lucrarea [88]. Fluajul unei plăci dreptunghiulare de sticlă plastică rezemată pe contur şi solicitată de o sarcină normală pe suprafaţa ei, distribuită arbitrar şi care variază în timp, se analizează în lucrarea lui G. I. Brîzgalin [13]. Pentru descrierea fluajului materialelor plastice armate se foloseşte legea fluajului liniar ereditar anizotrop. Simplificarea rezolvării se realizează în ipoteza că în sticla plastică, cu fibre drepte de sticlă, după două direcţii perpendiculare şi în prezenţa numai a tensiunilor normale, de-a lungul fibrelor de sticlă fluajul nu se manifestă. Rezultatele cercetările experimentale ale materialelor care justifică modelul considerat de autor sînt date în lucrarea [14].

Fluajul pînzelor axial simetrice fără moment este menţionat în cartea lui L. M. Kaceanov [53] şi în lucrarea V. I. Rosenblum. În articolele lui R. M. Kirakosian [60]. . .[63] se analizează fluajul pînzelor fără moment, pe baza ipotezelor îmbătrînirii şi curgerii, folosindu-se relaţia exponenţială între viteza de deformaţie plastică şi tensiune.

Fluajul staţionar al unei pînze cilindrice, pe baza teoriei momentelor, a fost analizat de N. I. Rosenblum [141], folosindu-se relaţia exponenţială dintre viteza de deformaţie plastică şi tensiune. Problema a fost rezolvată pe baza principiului variaţional al minimului puterii totale, presupunîndu-se că viteza deplasării radiale este proporţională cu mărimea corespunzătoare din problema elastică.

O soluţie fără a folosi această ipoteză a fost obţinută de I. V. Stasenko [162] obţinîndu-se în felul acesta posibilitatea determinării efectului de margine. Într-o altă lucrare a sa [165], el a rezolvat problema ţinînd seama de forma axială apărută din cauza presiunii interioare.

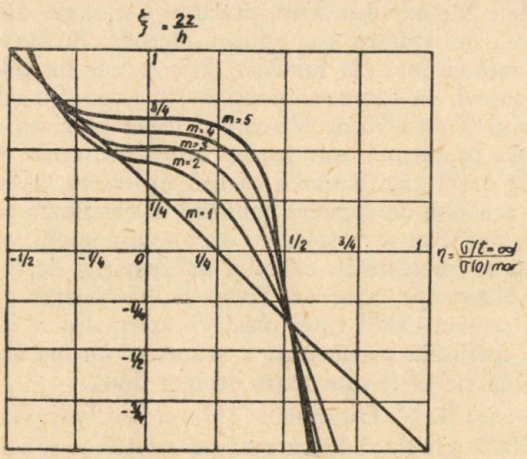


Fig. 39.

În *figura 39* se dau curbele tensiunilor normale în secţiunea încastrată, pentru diferite valori ale exponentului η.

Principiul variaţional al vitezelor posibile la deplasări finite şi alungiri mici în comparaţie cu unitatea, a fost introdus în teoria fluajului staţionar al plăcilor şi pînzelor de către I. G. Teregulov [166].

În lucrările lui S. V. Stasenkov [163], [164] se analizează fluajul nestaţionar al învelişului cilindric, în zona efectului de margine creat de o flanşă rigidă. Calculul se face prin metoda amintită mai sus (paragraful 1) a aproximaţiilor succesive, pentru valori mici de timp. Acest studiu s-a folosit pentru crearea unei metode de calcul a îmbinării sudate a unei conducte cu abur [191].

În *figura 40*, în coordonate adimensionale ζ, η, $\left(\zeta = \frac{z}{h}\right)$, (unde z — distanţa de la suprafaţa mijlocie, h — grosimea pînzei), $\eta = \sigma/\sigma_{max}(o)$(unde σ — tensiunea, $\sigma_{max}(o)$— tensiunea maximă în momentul iniţial) sînt reprezentate epurele tensiunilor axiale în secţiunea încastrată pentru diferite valori ale timpului adimensional ω (În partea dreaptă a figurii se dă graficul variaţiei acestei mărimi în funcţie de timp).

În lucrările lui I. G. Teregulov [167], [168] se analizează metodele variaţionale de rezolvare a problemei fluajului nestaţionar al plăcilor şi pînzelor, după ipoteza curgerii.

Relaţiile aproximative între forţele interioare şi deformaţiile la fluaj nestaţionar al unor pînze cu pereţi subţiri se deduc de V. I. Rosenblum [147], [150]. Structura acestor ecuaţii permite folosirea efectivă a metodelor variaţionale de rezolvare, în special a metodelor elaborate de L. M. Kaceanov [53].

În articolul lui P. S. Kuratov şi A. I. Levcenko [73] se dă rezolvarea problemei fluajului nestaţionar al pînzelor pe baza ipotezei curgerii. S-a folosit metoda numerică de integrare a ecuaţiei diferenţiale a fluajului nestaţionar [71]. Această metodă permite reducerea rezolvării la integrarea unor ecuaţii diferenţiale obişnuite pentru pînze elastice cu sarcini superficiale suplimentare cauzate de deformaţiile de fluaj.

În articolul lui Iu. N. Rabotnov [131], pentru simplificarea calculelor pînzelor, dincolo de limita de elasticitate, pînza reală se înlocuieşte cu un model cu două straturi. În lucrarea aceluiaşi autor [138] se propune dezvoltarea acestei teorii pentru a fi aplicată la problema fluajului unei pînze cilindrice circulare

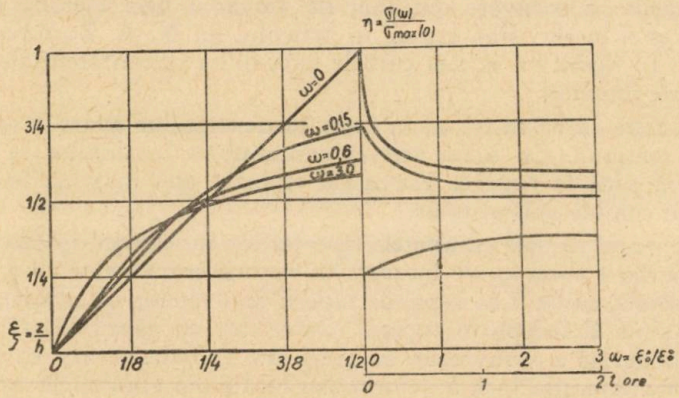


Fig. 40.

încastrate şi încărcate axial simetric. Se formulează un principiu variaţional, care permite construirea efectivă a soluţiei aproximative.

Fluajul staţionar al compensatorului de forma unui tor complet cu fantă îngustă s-a cercetat în lucrarea lui I. N. Danilova [31]. Problema a fost rezolvată cu ajutorul principiului variaţional al minimului dispersiei suplimentare.

În lucrarea lui A. S. Kuzneţov [68] se rezolvă problema fluajului staţionar al barelor cu pereţi subţiri şi profil deschis folosindu-se metoda rezolvării elastice.

12. CONCENTRAŢIA TENSIUNILOR

În lucrarea lui L. M. Kaceanov [53] se cercetează concentraţia tensiunilor provocate de un canal longitudinal pe suprafaţa barei circulare, supuse la răsucire în condiţii de fluaj staţionar.

Formula pentru coeficientul de concentraţie al tensiunilor are forma :

$$k = 1 + 0{,}8 \sqrt{\frac{\lambda}{n \cdot \rho}}$$

unde λ — adîncimea canalului, ρ — raza de curbură la baza canalului. În limitele elasticităţii, Neuber [120] a găsit prin altă metodă formula

$$k = 1 + \sqrt{\frac{\lambda}{\rho}}$$

Comparînd cele două formule conchidem că concentraţia tensiunilor la fluaj este mai mică decît în limitele elasticităţii.

În lucrarea lui A. P. Filipov [175] se analizează starea de tensiune într-o placă întinsă cu orificiu, în condiţii de fluaj staţionar, folosindu-se metoda parametrului mic.

Studiul experimental al stării de tensiune şi de deformaţie în cazul considerat s-a făcut pe epruvete din aliaj de aluminiu prin metoda reţelelor. Rezultatele acestei lucrări sînt expuse în articolul lui N. A. Borodin şi S. V. Serensen [11]. În *figura 41* se dau curbele tensiunilor circonferenţiale pentru diferite valori ale timpului.

Din aceste curbe reiese că în zona concentraţiilor apare o relaxare considerabilă a tensiunii. Cu toate acestea concentraţia tensiunilor se păstrează în mare măsură pînă la rupere. Viteza de relaxare este maximă în primele ore, scăzînd apoi considerabil ulterior.

În *figura 42* se dau rezultatele cercetărilor rezistenţei de durată a plăcilor cu găuri. Curba 1 corespunde începutului ruperii epruvetelor cu gaură, curba 2 — ruperii totale, curba 3 corespunde ruperii epruvetelor netede, curba 4 — tensiunilor maxime la începutul ruperii epruvetelor cu găuri. După cum se vede rezistenţa de durată a epruvetelor cu găuri este aproape aceeaşi ca şi a epruvetelor fără găuri. Apariţia însă a deformaţiei locale din epruvetele cu găuri începe cu mult înaintea ruperii totale.

În lucrarea lui V. A. Gherasimov [27] este prezentată rezolvarea aproximativă a acestei probleme prin metoda lui S. P. Timoshenko. Rezultatele obținute concordă bine cu cele experimentale descrise în lucrarea precedentă.

În *figura 43* se arată graficul relației dintre coeficientul de concentrație a tensiunilor și timp pentru un aliaj de Al la 200 °C.

În lucrarea lui A. N. Grubin [29] se dă rezolvarea aproximativă a problemei stării de tensiune la epruvete circulare și plane cu crestătură. Profilul crestăturii este triunghiular, cu rotunjiri la bază, care poate fi circumscris cu suficientă precizie de o hiperbolă. Adîncimea crestăturii este mare, astfel că ea poate fi considerată adîncă în sensul lui Neuber [120]. Rezolvarea problemei s-a făcut în ipoteza fluajului staționar.

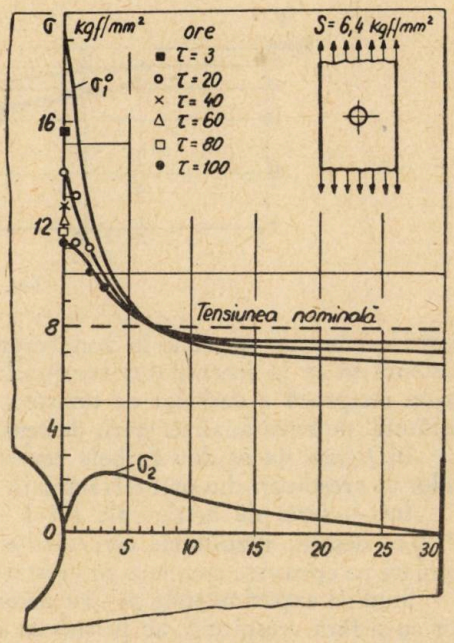


Fig. 41.

În lucrarea aceluiași autor [30], pe lîngă crestătura adîncă se mai cercetează și crestătura de adîncime mică, comparîndu-se rezultatele cercetărilor teoretice și experimentale ale rezistenței de durată la epruvete cu crestături. Drept criteriu al rezistenței de durată s-a luat tensiunea maximă.

În lucrarea lui V. N. Boikov [10] se prezintă de asemenea rezultatele unor cercetări experimentale pentru determinarea rezistenței de durată a epruvetelor cu crestături. Ele concordă bine cu concluziile trase pe baza analizei aproxi-

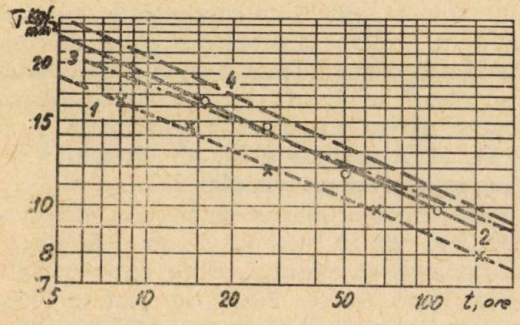


Fig. 42.

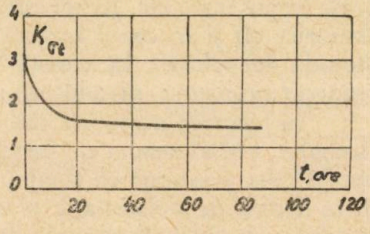


Fig. 43.

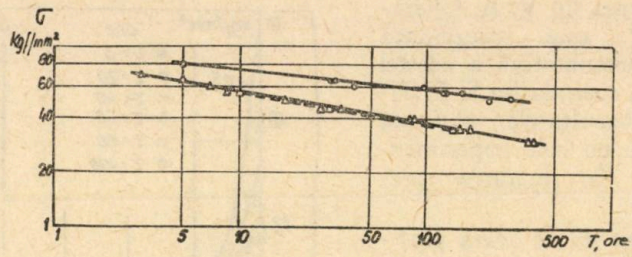


Fig. 44.

mative a stării de tensiune în zona crestăturii, cu condiţia ca drept criteriu de rezistenţă să se ia intensitatea tensiunilor. În această lucrare se mai cercetează poziţia reciprocă a curbelor de rezistenţă de durată, pentru epruvete cu şi fără crestătură, pe baza analizei stării de tensiune.

În *figura 44* se dau curbele rezistenţei de durată a epruvetelor netede şi a celor cu crestături din oţel refractar în stare fragilizată.

Într-o serie de lucrări ale lui I. L. Mirkin şi I. I. Trunin [99], [100], [171] se descriu rezultatele cercetărilor experimentale la rezistenţă de durată efectuate pe epruvete circulare cu crestătură ca cele descrise mai sus.

Studiile experimentale pentru determinarea rezistenţei de durată a epruvetelor cu şi fără crestătură, au permis să se stabilească că curba rezistenţei de durată a epruvetelor cu crestătură, este mai înclinată faţă de aceea a epruvetelor netede. Cu cît este mai plastic materialul, cu atît mai mare este valoarea timpului la care are loc intersecţia acestor curbe.

13. PROBLEME DE CONTACT

În ultimul timp s-au făcut mai multe cercetări relativ la problema de contact în teoria fluajului. În articolul lui N. H. Arutiunan [4] se dă soluţia problemei plane de contact pe baza teoriei eredităţii plastice a lui Iu. N. Rabotnov şi a teoriei neliniare a eredităţii a autorului articolului. În prealabil s-a rezolvat problema echilibrului semiplanului sub acţiunea unei forţe concentrate, aplicate normal pe suprafaţa liberă. Se arată apoi că rezolvarea problemei plane de contact a teoriei fluajului se reduce la rezolvarea concomitentă a două ecuaţii integrale legate între ele. Rezolvarea acestor ecuaţii se dă atît pentru cazul încărcării simetrice cît şi în cazul încărcării oblice-simetrice a corpurilor confirmate. Prin metoda dezvoltării, în această lucrare N. H. Arutiunan şi M. M. Manukian au rezolvat problema introducerii unei pene rigide într-un semiplan [3].

În lucrarea aceloraşi autori [5] s-a cercetat problema contactului în teoria fluajului, ţinînd seama de forţele de frecare. Atît în lucrarea [3] cît şi în lucrarea [5] s-a presupus că fluajul este staţionar şi că există o relaţie exponenţială între viteza de deformaţie plastică şi tensiune. Aceste lucrări au stat la baza rezolvării problemei spaţiale de contact de către A. I. Kuzneţov [67], în ipoteze analoge despre proprietăţile materialelor.

14. DETERMINAREA TIMPULUI DE RUPERE AL ELEMENTELOR DE CONSTRUCȚIE

Metodele analizate mai sus, pentru determinarea timpului de rupere la bare întinse, s-au extins și asupra altor cazuri mai complexe. S. N. Katz a rezolvat, după schema lui Hoff, problema timpului de rupere a unui tub cu pereți subțiri încărcat cu presiune interioară și cu o forță de întindere axială [49], precum și a unui tub cu pereți groși, încărcat cu o presiune interioară [48]. Aceeași schemă a fost folosită de V. S. Rosenblum [143] pentru determinarea timpului de rupere a unui disc de grosime constantă în rotație. Într-o altă lucrare a aceluiași autor [148], pe baza schemei lui Hoff modificată (vezi paragraful 5), s-a analizat determinarea timpului de rupere al unui tub cilindric cu pereți groși, încărcat cu presiune interioară.

Schema lui L. M. Kaceanov (vezi paragraful 5) a fost analizată în lucrările sale pentru determinarea timpului de rupere casantă a tuburilor cu pereți groși, încărcate cu presiune interioară [54], [55], [57] al unei plăci cu orificii la întindere axial simetrică [55], precum și al unei bare cu secțiune dreptunghiulară la încovoiere pură [55].

Studiul ruperii tenace, fragile și mixte la starea de tensiune multiaxială, este dat în articolul lui Iu. N. Rabotnov [137]. În special el a analizat ruperea unui disc cu grosime constantă și cu orificiu în rotație, precum și ruperea unor tuburi cu pereți subțiri la întindere și torsiune.

BIBLIOGAFIE

1. Ameliancik, A. V. (1959) : Rascet na procinost discov turbomașin na matematiceskoi mașine. *Izvestia AN S.S.S.R. Otd. Tehn. Nauk Mehanika i mașinostroenie, 1.*
2. Arutiunian, N. H. (1952) : *Nekotorîe voprosî teorii polzucesti,* GITTL.
3. Arutiunian, N. H., M. M. Manukian (1962) : O vdavlivanii jestogo klina v poluploskostv usloviah ustanovivșeisia polzucesti. *Prikladnaia matematika* i *mehanika* **26**, *1.*
4. Arutiunian, N. H. (1962) : Proskaia kontaktnaia zadacia teorii polzucesti, *Prikladnaia matematika i mehanika* **23**, *5.*
5. Arutiunian, N. H., M. M. Manukian, (1963) : Kontaktnaia zadacia teorii polzucesti s ucetom sil trenia. *Prikladnaia matematika i mehanika* **27**, *5.*
6. Beliaev, N. M. (1943) : Primenenie teorii plasticeskih deformații k rascetam na polzucest detalei pri vîsokih temperaturah, *Izvestia AN SSSR. Otd. Tehn. Nauk 7.*
7. Birgher, I. A. (1951) : Nekotorîe obșcie metodî reșeniia zadaci teorii plasticinosti, *Prikladnaia matematika i mehanika* **15**, *6.*
8. Boguslavskii, P. Ia. (1956) : O polzucesti pri krucenii. *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. Nauk, 4.*
9. Boguslavskii, P. Ia. (1958) : Polzucest polukolțevîh plastin. *Teploenerghetika, 2.*
10. Boikov, V. N. (1964) : Vliianie konțentratora na napriajennoe sostoianie i dlitelnuiu procinost, *Izvestia vîșih ucebnîh zavedenii. Mașinostroenie, 6.*
11. Borodin, N. A., S. V. Serensen (1960) : O dlitelnom staticeskom razrușenii v zone konțentrații. *Izvestia AN SSSR. Otd. Tehn. Nauk. Mehanika i mașinostroenie, 4.*

12. Brîzgalin, G. N. (1962) : O polzucesti pri peremennîh napriajeniiah, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 3.*
13. Brîzgalin, G. N. (1963) : K rascetu na polzucest plastinok iz stekloplastikov. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 14.*
14. Brîzgalin, G. I. (1963) : K opisaniiu anizotropnoi polzucesti stekloplastikov. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 6.*
15. Brîzgalin, G. I. (1963) : K proverke teorii nasledstvennogo vozvrata. *Polzucest i dlitelnaia procinost,* Trudî vsesoiuznogo soveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost Iz-vo Sibirskogo otdelenia AN SSSR.
16. Bugakov, I. I. (1961) : Issledovanie metoda fotopolzucesti. *Issledovaniia po uprugosti i plasticinosti,* Sbornik 1, Iz-vo Leningradskogo Universiteta.
17. Bugakov, I. I. (1962) : Polzucest celluloida pri prostom nagrujenii. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 5.*
18. Bugakov, I. I. A. A. Vakulenko (1963) : O teorii polzucesti metallov. *Izvestia AN SSSR. Mehanika i maşinostroenie, 6.*
19. Bugakov, I. I. (1963) : O metode fotopolzucesti, *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî vsesoiuznogo soveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo Otdeleniia AN SSSR.
20. Bugakov, I. I. (1964) : O teorii polzucesti metallov, ucitîvaiuşcei uprocinenie, *Izvestia AN SSSR. Mehanika i maşinostroenie, 4.*
21. Bugakov, I. I., V. P. Smirnova, S. P. Sihobalov (1964) : Modelirovanie polzucesti-obraznogo hvosta turbinnîh lopatok. *Issledovaniia po uprugosti i plasticinosti.* Sbornik 3, Iz-vo Leningradskogo Universiteta.
22. Bakulenko, A. A. (1961) : O sviaziah mejdu napriajeniami i deformaţiiami v neuprighih sredah, LGU im. A. A. Jdanova. *Issledovaniia po uprugosti i plasticinosti,* Sbornik 1, Izdatelstvo Leningradskogo Universiteta.
23. Varşavskii, D. P., P. Ia. Boguslavskii, I. G. Polumordvinova (1955) : Modelirovanie deformirovannogo sostoiania detalei slojnoi formî v usloviah polzucesti, *Teploenerghetika, 5.*
24. Vilesova, N. S., A. A. Hvastunkov (1963) : Polzucest listovogo duraliumina, *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî vsesoiuznogo soveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo otdelenia AN SSSR.
25. Vilesova, N. S., V. S. Namestnikov (1964) : Ob odnom parametre uprocineniia. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 3.*
26. Volfson, A. S. Raspredelenie nagruzki po vitkam rezbî pri usta novivşeisia polzucesti, *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî vsesoiuznogo sooveşceaniia po teorii rascetov na polzucesti i dlitelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo otdeleniia AN SSSR.
27. Gherasimov, V. I. (1964) : Konţentraţiia deformaţii i napriajenii pri i rastiajenii plastin s krugovîm otverstiem v usloviah polzucest. *Izvestiia vîşşih ucebnîh Maşinostroenie, 7.*
28. Goldenblat I. I., N. A. Nikolaenko (1960) : *Teoriia polzucest stroitelnîh materialov i ee prilojeniia,* Gosstroiizdat.
29. Grubin, A. N. (1962) : Konţentraţii napriajenii pri rastiajenii v usloviiah ploskoi i osesimmetricinoi deformaţii polzucesti. *Energomaşinostroenie, 3.*
30. Grubin, A. N. (1963) : Vliianie konţentraţii napriajenii na dolgovecinost hrupkih jaroprocinîh splavov. *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî Vsesoiuznogo soveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo Otdeleniia AN SSSR.
31. Danilova, I. N. (1958) : Rasciot toroobraznogo kompensatora, nahodiaşcegosia pod deistviem osevoi rastiaghivaiuşcei silî v usloviiah polzucesti materiala. *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk, 10.*
32. Danilova, I. N. (1959) : K rascetu napriajennogo sostoiania v rotore pri neustanovivşeisia polzucesti. *Izvestia AN SSSR. Otd. Tehn. nauk. Mehanika i Maşinostroenie, 5.*

33. Danilovskaia V. I., G. M. Ivanova, Iu. N. Rabotnov (1955) : Polzucest i relaksaţiia hromomolibdenovoi stali. *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. Nauk, 5.*
34. Djonson, A. (1962) : Polzucest metallov pri slojnom napriajennom sostoianii. *Mehanika. Periodiceskii sbornik perevodov inostrannîh statei, 4.*
35. Duidenko, B. N. (1963) : Ustanovivşaiasia polzucest krugloi plastinî, zaşcemlennoi po konturu i nagrupennoi ravnomernîm davleniem, *Izvestia vîşşih ucebnîh zaproverka nekotorîh teorii polzucesti. Injenernîi sbornik,* t. 17, Izdatelstvo AN SSSR.
36. Jukov, A. M., Iu. N. Rabotnov, F. S. Ciurikov (1953) : Eksperimentalnaia
37. Jukov, A. A., G. M. Ivanova (1964) : Odnomernaia polzucest stali EI-257 pri nalicii peremennoi sostavliaiuşcei nagruzki, *Injenernîi jurnal,* 4, *4.*
38. Zverkov, B. V. (1958) : Dlitelnaia procinost trub pri slojnîh nagruzkah. *Teploenerghetika, 3.*
39. Zverkov, B. V. (1960) : Polzucest trub, nagrujennîh vnutrennim davleniem i krutuiaşcim momentom. *Teploenerghetika, 8.*
40. Zverkov, B. V. (1960) : Polzucest trub pri slojnîh nagruzkah, *Energomaşinostroenie, 1.*
41. Ivanova, G. M. (1963) : Polzucest stali EI-257 pri peremennîh napriajenia. *Injenernîi jurnal,* 2, *2.*
42. Ivanova, G. M. (1963) : Polzucest metallov pri ceredovanii nagruzok s otdîhom. *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî vsesoiuznogo soveşciania po teorii rascetov na polzucest i dlitelniuiu procinost Iz-vo Sibirskogo otdelenia AN SSSR.
43. Iliuşin, A. A. (1948) : *Plasticinost,* OGIZ, GITTL.
44. Iliuşin, A. A., I. I. Pospelov (1964) : Metode posledovatelnîh priblijenii v zadace o neustanovivşeisia polzucesti. *Injenernîi jurnal,* 4, *4.*
45. Kaţ, S. N. (1953) : Polzucest trub. *Vestnik maşinostroeniia, 12.*
46. Kaţ, S. N. (1955) : Issledovanie dlitelnoi procinosti uglerodistîh trub. *Teploenerghetika, 11,* 37—40.
47. Kaţ, S. N. (1957) : Razrusenie austenitnîh trub pod deistviem vnutrennego davleniia v usloviah polzucesti, *Energomaşinostroenie, 2.*
48. Kaţ, S. N. (1957) : Polzucest i razruşenie trub pod deistviem vnutrennego davleniia. *Izvestia AS SSSR. Otd. Tehn. Nauk, 10.*
49. Kaţ, S. N. (1960) : O razruşenii v usloviah polzucesti pri slojnom napriajennom sostoianii. *Izvestia AN SSSR. Otd. Tehn. Nauk, Mehanika i Maşinostroienie, 4. vedenii. Maşinostroenie, 12.*
50. Kaţ, S. N. (1960) : Vliianie dobavocinîh osevîh usilii na dlitelnuiu procinost kotelnîh trub. *Teploenerghetika, 5.*
51. Kaceanov, L. M. (1956) : *Osnovî teorii plasticinosti,* GITTL.
52. Kaceanov, L. M. (1958) : O cremeni razruşeniia v usloviah polzucesti, *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn-nauk, 8.*
53. Kaceanov, L. M. (1960) : *Teoria polzucesti,* Fizmatghiz.
54. Kaceanov, L. M. (1960) : O vremeni razruşeniia v usloviah polzucesti, *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. Nauk., Mehanika i Maşinostroenie, 5.*
55. Kaceanov, L. M. (1961) : Vremia razruşeniia v usloviah polzucesti. *Problemî meheniki sploşnoi sredî. K semidesiatiletiu akademika N. I. Mushelişvili,* Izdatelstvo AN SSSR.
56. Kaceanov, L. M. (1961) : K voprosu o reşenii zadaci neustanovivşeisia polzucesti. *Prikladnaia matematika i mehanika,* 25, *1.*
57. Kaceanov, L. M. (1963) : Nekotorîe voprosî razruşeniia v usloviah polzucesti, *Polzucest i dlitelnaia procinost,* Trudî vsesoiuznogo soveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost. Iz-vo Sibirskogo otdeleniia AN SSSR.
58. Kaceanov, L. M. (1964) : K polzucesti anizotropnîh tel. *Izvestia AN SSSR, Mehanika i maşinostroenie, 4.*
59. Kinasoşvili, R. S. (1959) : Opredelenie zapasov procinosti pri nestaţionarnoi temperature i nestaţionarnoi napriajennosti. *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk. Mehanika i maşinostroenie, 3.*

60. Kirakosian, R. M. (1962) : Relaksaţionnaia zadacia bezmomentnîh obolocek vraşcenniia *Izvestia AN Ar. SSR. Fiziko-matematiceskie nauki,* **15**, *3.*
61. Kirakosian, R. M. Neustanovivşaiasia polzucest koniceskoi bezmomentnoi obolociki vrasceniia, *Izvestia AN Ar. SSR, fiziko-matematiceskie nauki,* **15**, *4.*
62. Kirakosian, R. M. (1963) : O polzucesti sfericeskoi bezmomentnoi obolociki, *Izvestia AN Ar. SSR. Fiziko-matematiceskie nauki,* **16**, *1.*
63. Kirakosian, R. M. (1963) : Polzucest ţilindriceskoi obolociki proizvolnogo poperecinogo seceniia, nagrujennoi normalnîm vnutrennim davleniem. *Izvestia AN Ar. SSR. Fiziko-matematiceskie nauki.* **16**, *6.*
64. Kliuşnikov, V. D. (1961) : O neustanovivşeisia polzucesti, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 6,* 118—122.
65. Kostiuk, A. G. (1953) : Napriajeniia vo vraşciaiuşcemsia diske pri polzucesti, *Injenernîi sbornik,* **15**, Izdatelstvo AN SSSR.
66. Kostiuk, A. G. (1953) : Rascet profiliia vraşciaiuşcegosia diska dlea uslovii polzucesti. *Prikladnaia matematika i mehanika,* **17**, *5.*
67. Kuzneţov, A. L. (1962) : Vdavlivanie jestkih ştampov v poluprostranstvo pri stepennom uprocinenii i pri nelineinoi polzucesti materiala. *Prikladnaia matematika i mehanika,* **26**, *3.*
68. Kuzneţov, A. I. (1963) : Ustanovivşaiasia polzucest tonkostennîh sterjnei otkrîtogo profiliia. *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî vsesoiuznogo soveşceaniia po teorii rascetov na polzucest i dliutelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo otdelenia AN SSSR.
69. Kuleşova, Z. G. (1959) : Proverka ghipotezî uprocineniia putem analiza eksperimentalnîh issledovanii polzucesti. *Izvestia vîşih ucebnîh zavedenii. Maşinostrenie, 12.*
70. Kuleşova, Z. G. (1960) : Relaksaţiia napriajenii v prujinah. *Rascetî na procinost,* Sbornik statei. **6**, *Maşghiz.*
71. Kuratov, P. S., V. I. Rozenblium (1960) : Ob integrirovanii uravnenii neustanovivşeisia polzucesti tverdîh tel. *Prikladnaia matematika i mehanika,* **24**, *1.*
72. Kuratov, P. S., V. L. Fomin (1963) : Neustanovivşaiasia polzucest neravnomerno nagretîh diskov, *Energomaşinostroenie, 8.*
73. Kuratov, P. S., A. I. Levcenko (1964) : Neustanovivşaiasia polzucest tonkostennîh obolocek. *Teplovîe napriajeniia v elementah konstrukţii,* Dokladî naucinogo soveşceaniia, **4**, Iz-vo *Naukova dumka.*
74. Lagunţov, I. N., V. K. Sviatoslavov (1959) : Ispîtanie naroperegrevatelnîh trub iz stali 12HMF na dlitelnuiu procinost, *Teploenerghetika, 7.*
75. Lagunţov, I. N., L. I. Fedotova (1959) : Dlitelnaia procinost kotelnîh stalei v usloviah peremennîh temperatur. *Teploenerghetika, 9.*
76. Listvinskii, G. H. (1963) : Nekotorîe analoghii v zadaciah ustanovivşeisia polzucesti. *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî vseosoiuznogo soveşceaniia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiui procinost, Iz-vo Sibirskogo otdeleniia AN SSSR.
77. Liharev, K. K., N. N. Malinin (1958) : Trehmernaia diagramma ustalostnoi procinosti. *Naucinîe dokladî vîşşei şkolî. Maşinostroenie i priborostroenie 4.*
78. Malinin, N. I. (1961) : Polzucest i relaksaţiia vîsokopolimerov v perehodnom sostoianii. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 1.*
79. Malinin, N. I. (1962) : Polzucest armirovannogo sloia pri dvuhosnom rastiajenii. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 6.*
80. Malinin, N. I. (1963) : O polzucesti plastmass. *Polzucest i dlitelnaia procinost,* Trudî vsesoiuznogo soveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo AN SSSR.
81. Malinin, N. I. (1964) : K teorii anizotropnoi polzucesti. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 3.*
82. Malinin, N. N. (1945) : Rasciotî na rastiajenie, izghib i krucenie pri kripe, *Vestnik maşinostroeniia 9—10.*

83. Malinin, N. N. (1954) : Krip pri slojnom napriajennom sostoianii. *Vestnik maşinostroeniia 11—12.*
84. Malinin, N. N. (1948) : *Osnovî rascetom na polzucest,* Maşghiz.
85. Malinin, N. N. (1951) : Rascet elementov konstrukţii na polzucest. *Procinost v maşinostroenii,* Sbornik statei, Maşghiz.
86. Malinin, N. N. (1955) : Rascetî na polzucest. *Supravocinik maşinostroitelia,* 3, Maşghiz, 1-ae izd. 1951 ; 2-oe izd. 1995 ; 3-e izd. 1962.
87. Malinin, N. N. (1951) : Nekotorîe odnomernîe zadaci neustanovivşeisia polzucest, *Injenernîi sbornik,* Izdatelstvo AN SSSR, 10.
88. Malinin, N. N. (1952) : Polzucest kolţa priamouglonogo poperecinogo seceniia, *Trudî Moskovskogo Ordena Lenina aviaţionnogo instituta im. Sergo Ordjonikidze,* Vîp. 17, Oboronghiz.
89. Malinin, N. N. (1953) : Ustanovivşaiasia polzucest kruglîh simmetricino nagrujennîh plastin. *MVTU im. T. E. Baumana, Rascetî na procinost, jestkost i polzucest elementov maşinostroitelnîh konstrukţii,* Sbornik, 26, Maşghiz.
90. Malinin, N. N. (1958) : Rascet na polzucest rabocih lopatok turbin, *Rascetî na procinost,* Sbornik statei, 3, Maşghiz.
91. Malinin, N. N. (1959) : Zakonomernosti polzucesti metallov i rascetî na polzucest detalei maşin. *Vestnik maşinostroenia, 1.*
92. Malinin, N. N. (1959) : Rascet na polzucest vraşciaiuşcihsea neravnomerno nagretîh diskov peremennoi tolşcinî. *Voprosî procinosti materialov i konstrukţii,* Sbornik statei, Izdatelstvo AN SSSR.
93. Malinin, N. N. (1960) : Plasticeskie deformaţii i polzucest ţelnokovanîh rotorov turbomaşin, *Rascetî na procinost, Sbornik statei,* 6, Maşghiz.
94. Malinin, N. N. (1962) : *Procinost turbomaşin,* Maşghiz.
95. Malinin, N. N. (1963) : Issledovanie ustanovivşeisia polzucesti kruglîh i kolţevîh osesimetricino nagrujennîh plastin, *Rascetî na procinost,* Sbornik statei, 9, Maşghiz.
96. Mileiko, S. T., V. I. Telenkov (1962) : Kratkovremennaia polzucest aliuminievîh splavov, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 5.*
97. Mileiko, S. T. (1963) : Kratkovremennaia polzucest pri peremennîh napriajeniiah, *Polzucest i dlitelnaia procinost.* Trudî vsesoiuznogo soveşceaniia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo SO AN SSSR.
98. Minenkov, B. V. (1963) : Primenenie tehniceskih ghipotez dlia opisaniia polzucesti plastmass. *Izvestia vîsşh ucebnîh zavedenii. Maşinostroienie, 3.*
99. Mirkin, I. L., I. I. Trunin (1956) : Issledovanie polzucesti i razruşeniia stali v zone konţentraţii napriajenii. *Procinost metallov,* Izdatelstvo AN SSSR.
100. Mirkin, I. L., I. I. Trunin (1957) : Issledovanie polzucesti i razruşeniia stali v zone konţentraţii napriajenii. *TNIITMAS. Kniga 79, Ispîtaniia i svoistva jaroprocinîh metallov.* Maşghiz.
101. Moşkin, N. A., A. P. Kuzneţov (1963) : Polzucest listogovo duralumina D16 AT pri postoiannîh i ţikliceskih nagruzkah, *Polzucest i dlitelnaia procinost,* Trudî vsesoiuznogo soveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo, Sibirskogo otdelenia AN SSSR.
102. Nádai, A. (1948) : Vliianie vremeni na polzucest, *Teoriia plasticinosti,* Sbornik statei, Gosudarstvennoe izdatelstvo inostrannoi literaturî.
103. Nádai, A. (1954) : Plasticinost i razruşenie tverdîh tel. *Iz-vo inostrannoi literaturî.*
104. Namestnikov, V. S. (1957) : O polzucesti pri postoiannîh nagruzkah v usloviah slojnogo napriajennogo sostoianiia. *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk, 4.*
105. Namestnikov, V. S. (1957) : O polzucesti pri peremennîh nagruzskah v usloviiah slojnogo napriajennogo sostoiannia. *Izvestiia AN SSSR. Otd. tehn. nauk, 10.*
106. Namestnikov, V. S. (1960) : Priamoe i obratnoe krucenie v usloviah polzucesti. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki.*
107. Namestnikov, V. S. (1960) : Polzucest duraliumina v usloviah slojnogo napriajennogo sostoianiia, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 2.*
108. Namestnikov, V. S. (1960) : Ob odnoi ghipoteze v teorii trehosnoi polzucesti. *Izvestia Sibirskogo Otdelenie AN SSSR, 2.*

109. Namestnikov, V. S. (1960) : O ghipoteze proporţionalnosti deviatorov v usloviah polzucesti pri peremennîh nagruzkah i neizmennîh glavnîh osiah, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 3.*

110. Namestnikov, V. S., A. A. Hvastunkov (1960) : Polzucest duraliumina pri postoiannîh i peremennîh nagruzkah. *Jurnal prikladoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 4.*

111. Namestnikov, V. S. (1960) : Zamecianiia o polzucesti stali EI 257 pri slojnom napriajennom sostoianii, *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk, mehanika, i maşinostroenie, 6.*

112. Namestnikov, V. S. (1961) : O vremeni do razruşeniia pri polzucesti, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 1.*

113. Namestnikov, V. S., Iu. N. Rabotnov (1961) : O ghipoteze uravneniia sostoianiia pri polzucesti. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 3.*

114. Namestnikov, V. S., Iu. N. Rabotnov (1961) : O nasledstvennîh teoriiah polzucesti. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehnologhiceskoi fiziki, 4.*

115. Namestnikov, V. S. (1962) : Relaksaţiia pri slojnom napriajennom sostoianii. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 6.*

116. Namestnikov, V. S. (1963) : O relaksaţii napriajenii v tonkostennoi trube. *Jurnal prikladnoi-mehaniki i tehniceskoi fiziki, 5.*

117. Namestnikov, V. S. (1963) : O polzucesti pri slojnom napriajennom sostoianii. *Polzucest i dlitelnaia procinost,* Trudî vsesoiuznogo soveşceaniia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo SO AN SSSR.

118. Namestnikov, V. S. (1964) : O polzucest aliuminievogo splava pri peremennîh nagruzkah, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 2.*

119. Namestnikov, V. S. (1964) : O polzucesti pri peremennoi temperature v usloviiah slojnogo napriajennogo sostoianiia. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 4.*

120. Neiber, G. (1947) : *Konţentraţiia napriajenii,* OGIZ, GITTL.

121. Nemirovskii, Iu. V. (1964) : Ob uravneniiah polzucesti, osnovannîh na kriterii maksimalnogo privedennogo napriajennia. *Izvestiia AN SSSR. Mehanika i maşinostroenie, 3.*

122. Oding, I. A. ; G. A. Tuliakov, (1958) : Polzucest austenitnoi stali pri slojno — napriajennom sostoianii, *Izvestiia AN SSSR, Otd. tehn. nauk, 1.*

123. Oding, I. A. ; G. A. Tuliakov (1959) : Issledovanie polzucesti stali marki IN189T v slojno — napriajennom sostoianii. *ŢNIITMAS Kniga 93, Struktura i svoistva jaroprocinîh materialov,* Maşghiz.

124. Oding, I. A. ; V. S. Ivanova ; V. V. Burduskii ; V. N. Gheminov (1959); *Teoriia polzucesti i dlitenoi procinosti metallov,* Metallurghizdat.

125. Odkvist, F. (1959) : Tehniceskie teorii polzucesti metallov *Mehanika. Periodiceskii sbornik perevodov inostrannîh statei, 2.*

126. Ponomarev, S. D. ; V. L. Biberman ; K. K. Liharev ; V. M. Makuşin ; N. N. Malinin ; V. I. Feodosev (t. I, 1956 ; t. II, 1958 ; t. III, 1959) : *Rascetî na procinost v maşinostroenii,* Maşghiz.

127. Pronkin, A. F. (1961) : Rascet na procinost i profilirovanie neravnomerno nagretîh diskov minimalnogo vesa s ucetom plasticinosti i polzucesti po prinţipu predelnîh napriajenii, Teplovîe napriajeniia v elementah turbomaşin. *Dokladî naucino soveşceaniia. Vîp.* 1, Izdatelstvo AN USSR.

128. Pronkin, A. F. (1963) : Metod rasceta neravnomerno nagretîh vraşciaiuşcihsia diskov na procinost s ucetom izghiba v sostoianii plasticinosti i polzucesti. *Polzucest i dlitelnaia procinost, Trudî vsesoiuznogo soveşceaniia po teorii rascetov na polzucest,* i dlitelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo otdelenia AN SSSR.

129. Rabotnov, Iu. N. (1948) : Rascet detalei mașin na polzucest, *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk, 6.*

130. Rabotnov, Iu. N. (1948) : Nekotorîe voprosî teorii polzucesti. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, 10.*

131. Rabotnov, Iu. N. (1951) : Priblijennaia tehniceskaia teoriia uprugoplasticeskih obolocek. *Prikladnaia matematika i mehanika,* 15, *2.*

132. Rabotnov, Iu. N. (1957) : O nekotorîh vozmojnostiah opisaniia neustanovivșeisia polzucesti s prilojeniem k issledovaniiu polzucesti rotorov. *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. Nauk, 5.*

133. Rabotnov, Iu. N.; V. P. Rabinovici (1959) : O procinosti diskov v usloviah polzucesti, *Izvestia AN SSSR. Otd. Tehn. Nauk. Mehanika i Mașinostroenie, 4.*

134. Rabotnov Iu. N. (1959) : O mehanizme dlitelnogo razrușeniia. *Voprosî procinosti materiallov i konstrukții,* Izdatelstvo AN SSSR.

135. Rabotnov, Iu. N. (1961) : Modelirovanie o polzucesti. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 2.*

136. Rabotnov, Iu. N. (1962) : *Soprotivlenie materialov,* Fizmatghiz.

137. Rabotnov, Iu. N. (1963) : O razrușenii vsledstvie polzucesti, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 2.*

138. Rabotnov, Iu. N. (1964) : Osesimmetricinîe zadaci polzucesti krugovîh țilindriceskih obolocek, *Prikladnaia matematika i mehanika,* 28, *6.*

139. Radțig, M. A. (1951) : Rascet turbinnogo diska s ucetom polzucesti. *Procinost elementov parovîh turbin,* Sbornik statei, Mașghiz.

140. Rozanov, M. P.; E. I. Rusanova (1960) : Nekotorîe rezultatî issledovania dlitelnogo razrușeniia v usloviah peremennîh napriajenii i temperatur. *Energomașinostroenie, 11.*

141. Rozenblium, V. I. (1951) : Rascetî nekotorîh detalei turbin v usloviah polzucesti, *Kotloturbostroenie, 4.*

142. Rozenblium, V. I. (1954) : Rascet polzucesti turbinnîh diafragm stupenei vîsokogo davleniia, *Injenernîi sbornik,* t. 20, Izdatelstvo AN SSSR.

143. Rozenblium, V. I. (1957) : Vremia do razrușeniia vrașciaiușcegosia diska v usloviah polzucesti. *Prikladnaia matematika i mehanika,* 21, *3.*

144. Rozenblium, V. I. (1959) : O priblijennîh uravneniiah polzucesti. *Izvestia AN SSSR. Otd. Tehn. Nauk, Mehanika i Mașinostroenie, 5.*

145. Rozenblium, V. I. (1960) : O neustanovivșeisia polzucesti bezmomentnîh obolocek. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 4.*

146. Rozenblium, V. I. (1961) : Osesimmetricinaia polzucest țilindriceskih tel pri izmenenii temperaturî vdol osi. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 6.*

147. Rozenblium, V. I. (1963) : Priblijennîe uravneniia polzucesti tonkostennîh obolocek, *Prikladnaia matematika i mehanika,* 27, *1.*

148. Rozenblium, V. I. (1963) : Vliianie plasticeskih deformații na vremia razrușenii pri polzucesti. *Polzucest i dlitelnaia procinost,* Trudî vsesoiuznogo soveșceania po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo Otdeleniia AN SSSR.

149. Rozenblium, V. I. (1964) : K rascetu dlitelnoi procinosti țelnokovanîh rotorov parovîh turbin. *Energomașinostroenie, 8.*

150. Rozenblium, V. I. (1964) : Priblijennîi analiz neustanovivșeisia polzucesti plastin i obolocek, *Issledovaniia po uprugosti i plasticinosti,* Sbornik 3, Iz-vo Leningradskogo Universiteta.

151. Rozovskii, M. I. (1951) : Polzucest i dlitelnoe razrușenie materiala, *Jurnal tehniceskoi fiziki,* 21, *11.*

152. Salli, A. (1953) : *Polzucest metallov i jaroprocinîe splavî,* Oboronghiz.

153. Sdobîrev, V. P. (1958) : Dlitelnaia procinost splava EI-437B pri slojnom napriajennom sostoianii, *Izvestiia AN SSSR, Otd. tehn. Nauk, 4.*

154. Sdobîrev, V. P. (1959) : Kriterii dlitelnoi procinosti dlia nekotorîh jaroprocinîh splavov pri slojnom napriajennom sostoianii, *Izvestiia AN SSSR, Otd. tehn. nauk, Mehanika i maşinostroenie, 6.*

155. Sdobîrev, V. P. (1963) : Polzucest i dlitelnaia procinost pri rastiajenii s kruceniem, *Injenernîi jurnal, 2.*

156. Serensen, S. V.; V. P. Kogaev; L. A. Kozlov; R. M. Şneiderovici (1954) : *Nesuşciaia sposobnost i rascetî detalei maşin na procinost,* Maşghiz.

157. Sokolovskii, V. V. (1950) : *Teoria plasticinosti,* GITTL.

158. Sosnin, O. V. (1950) : Pereraspredelenie napriajenii v sploşnom vraşciaiuşcemsia diske v pervoi stadii polzucesti. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 2.*

159. Sosnin, O. V. (1951) : Priblijennîi metod rasceta diskov v stadii neustanovivşeisia polzucesti, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 1.*

160. Sosnin, O. V. (1963) : Ustanovivşaiasia anizotropnaia polzucest diskova, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 4.*

161. Sosnin, O. V. (1963) : Neustanovivşaiasea polzucest vraşciaiuşcihsia diskov, *Polzucest i dlitelnaia procinost,* Trudî vsesoiuznogo sooveşcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo SO AN SSSR.

162. Stasenko, I. V. (1962) : Osesimmetricinâia zadacia ustanovivşeisia polzucesti ţilindriceskoi obolociki. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 6.*

163. Stasenko, I. V. (1962) : Polzucest ţilindricino obolonki v zon kraiovogo efektu. *Prikladnaia mehanika,* **8,** *6.*

164. Stasenko, I. V. (1962) : Rascet na polzucest tonkostennoi trudî v zone jestkogo flanţa, *Izvestia vîşşih ucebnîk zavedenii.* Maşinostroenie, *8.*

165. Stasenko, I. V. (1963) : Ustanovivşaiasia polzucest trubî v zone jestkogo flanţa, *Vestnik maşinostroeniia, 5.*

166. Teregulov, I. G. (1962) : K variaţionnîm metodam reşenii zadaci ustanovivşeisia polzucesti plastin i obolocek v sluciae konecinîh peremeşcenii, *Prikladnaia matematika i mehanika,* **26,** *3.*

167. Teregulov, I. G. (1962) : Neustanovivşaiasia polzucest tonkih plastin i obolocek pri malîh peremeşceniiah, **26,** *4.*

168. Teregulov, I. G. (1963) : Polzucest v prograniceinoi zone tonkih obolocek, *Izvestia AN SSSR, Mehanika i maşinostroenie, 6.*

169. Torşenov, N. G. (1961) : Polzucest aliuminievogo splava D16T pri sjatii, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 6.*

170. Trunin, I. I. (1955) : Rascet turbinnogo diska na polzucest metodom uprughih reşenii. *TNIITMAS, Kniga 71, Voprosî metallovedeniia i kotloturbinnîh materialov,* Maşghiz.

171. Trunin, I. I. (1959) : Ciuvstvitelnost k nadrezu prir polzucesti. *Energomaşinostroenie, 4.*

172. Trunin, I. I. (1962) : Polzucest jaroprocinoi stali pri slojnom napriajennom sostoianii. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 5.*

173. Trunin, I. I. (1963) : Oţenka soprotivleniia dlitelnomu razruşeniiu i nekotorîe osobennosti deformirovaniia pri slojnom napriajennom sostoianii, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 1.*

174. Filippov, A. P. (1949) : Napriajeniia vo vraşciaiuşcihsia diskah turbomaşin pri ucete polzucesti. *Akademia Nauk USSR. Laboratoria problem bîstrohodnîh maşin i mehanizmov,* Sbornik trudov, Vîp. 1. Izdatelstvo AN USSR, Kiev.

175. Filippov, A. P. (1956) : Vlianie polzucesti na konţentraţiiu napriajenii v plastinke s kruglîm otverstiem. *Issledovanie po voprosam ustroicivosti i procinosti,* Izdatelstvo AN USSR.

176. Freidental, A.; Gheiringher, H. (1962): *Matematiceskie teorii neuprugoi splojnoi sredî*, Fizmatghiz.

177. Hein, E. A. (1959): Oțenka dlitelnoi procinosti krepejnîh detalei staționarnîh energoustanovok. *Energomașinostroenie, 11.*

178. Hein, E. A. (1964): Oțenka vliianiia effektivnoi uprugosti flanțevogo soedineniia na rabotosposobnost krepejnîh detalei staționarnîh energoustanovok, *Energomașinostroenie, 11.*

179. Cijik, A. A. (1964): O prilojenii teorii nasledstvennosti k zadaciam perescieta dannîh po relaksații napriajenii na polzucest, *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 4.*

180. Ciurikov, F. S. (1949): K voprosu o napriajeniah i deformațiah pri vîsokoi temperaturî, *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seria fizikomatematiceskih i estestvennîh nauk, 2.*

181. Ciurikov, F. S. (1956): Ravnovesie kolțevoi plastinki i diska s ucietom polzucesti, *Ucenîe zapiski Severo-Osetinskogo gosudarstvennogo pedagoghiceskogo instituta,* 20.

182. Sesterikov, S. A. (1957): Ob odnom variaționnom prințipe v teorii polzucesti. *Izvestia AN SSSR. Otd. Tehn. Nauk, 2.*

183. Sesterikov, S. A. (1959): Ob odnom uslovii dlia zakonov polzucesti, *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk. Mehanika i mașinostroenie, 1.*

184. Sesterikov, S. A. (1960): Rascet diskov na relaksațiiu. *Jurnal prikladnoi mehaniki i tehniceskoi fiziki, 1.*

185. Șneiderovici, R. M. (1950): Nestaționarnaia i staționarnaia polzucest diskov, *Trud MATI,* 9, Oboronghiz.

186. Șneiderovici, R. M. (1954): Rascet diskov s ucetom plasticeskih deformații, *Vestnik mașinostroeniia, 3.*

187. Sorr, B. F. (1959): K rascetu na neustanovivșuiusia polzucest neravnomerno nagretîh sterjnei prizvolnogo poperecinogo seceniia, *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk. Mehanika i mașinostroenie, 1.*

188. Sorr, B. F.; R. M. Nafikov (1963): Rascetî na țikliceskuiu polzucest, *Polzucesti i dlitelnaia procinost.* Trudî vsesoiuznogo soveșcianiia po teorii rascetov na polzucest i dlitelnuiu procinost, Iz-vo Sibirskogo otdeleniia AN SSSR.

189. Sorr, B. F. (1964): Tikliceskaia polzucest neravnomerno nagretîh țilindrov, *Teplovîe napriajeniia v elementah konstrukții,* Dokladî naucinogo soveșcianiia, Vîp. IV, Iz-vo Naukova Dumka.

190. Scetinin, N. N. (1956): Cistnîi izghib sterjnei pri uslovii polzucesti materiala, *Izvestia AN SSSR. Otd. tehn. nauk, 8.*

191. Iakobson, S. S.; L. L. Zemlianskaia; I. V. Stasenko (1963): K voprosu o rabotosposobnosti svarnîh soedinenii paroprovodov elektrostanții. *Teploenerghetika, 2.*

192. Davenport, C. C. (1938): Correlation of creep and relaxation properties of copper, *Journal of applied mechanics,* 5, *2.*

193. Davis, E. A. (1938): Creep and relaxation of oxygenfree copper, *Journal of applied mechanics,* 10, *2.*

194. Finnic, J; W. R. Heller (1959) *Creep of engineering materials.* Mc. Graw-Hill book Company.

195. Freudenthal, A. M. (1950): *The inelastic behaviour of engineering materials and Structures.* Jon Wiley and Sons.

196. Hoff, N. I. (1953): The necking and the rupture of rods subjected to constant tensile loads, *Journal of applied mechanics,* 20, *1.*

197. Johnson, A. E. (1949): Creep and relaxation of metals at high temperatures, *Engineering,* 168, *4362.*

198. Lubahn, J. D.; R. P. Felgar 1962): *Plasticity and creep of metals*. John Wiley and Sons.

199. Marin, J. (1942): *Mechanical properties of materials and design*, Mc. Graw-Hill book comp., 1912.

200. Marin, J. (1962): *Mechanical behaviour of engineering materials*, Prentice-Hall.

201. Nádai, A. (1963): *Theory of flow and fracture of solids*, Vol. two.

202. Namestnikov, V. S. (1963): Combined stress creep under changing loads, Proceedings of the joint International Conference of creep.

203. Rabotnov, Iu. N. (1960): The theory of creep and its applications. *Plasticity, Proceedings of the second Symposium of Naval structural mechanics*, Pergamon Press.

204. Rabotnov, Iu. N. (1960): Pelzanie metali i obliczanie pelzania. *Rozprawy inzynierskie*, 8, *3*.

205. Soderberg, C. R. (1936): The interpretation of creep tests for machine design. *Transactions of the ASME*, 58, *8*.

AL VIII-LEA CONGRES INTERNAȚIONAL DE PREPARAREA MINEREURILOR

C. PANDELESCU

Institutul geologic — Secția de preparare a minereurilor, București

Între 10 și 15 iunie 1968, a avut loc la Leningrad cel de-al VIII-lea Congres internațional de preparare a minereurilor.

La lucrările congresului, care s-au desfășurat în cadrul a 11 ședințe generale ținute zilnic, au participat un mare număr de cercetători din domeniul preparării minereurilor — peste 1 000 — din 36 de țări ale lumii.

Au fost prezentate — de către autori din 25 de țări — un număr de 69 comunicări grupate în 5 sesiuni (A : Sfărîmare, măcinare, cernere ; B : Metode magnetice, electrice și speciale de concentrare a minereurilor ; C : Concentrare gravitațională, clasare, desecare ; D : Tehnologia flotației și mașini de flotație ; E : Hidrometalurgie și procedee combinate ; F : Metode de cercetare, control și automatizare) și un simpozion de teoria flotației.

România a prezentat două comunicări :

— la sesiunea D : „Cercetări privind prepararea minereurilor sulfuroase foarte fin măcinate" de *I. Huber Panu* și *C. Pandelescu.*

— la sesiunea E : „Cercetări privind extragerea cuprului pe cale biologică" de *G. Vanci, A. P. Bodiu* și *I. Sinko.*

Din prezidiul congresului au făcut parte ca reprezentanți ai României prof. *I. Huber Panu* și ing. *I. Oprișor,* iar una din cele 11 ședințe generale ale congresului a fost condusă de prof. *I. Huber Panu.*

Congresul avînd ca temă „Progresul tehnic în domeniul preparării minereurilor" s-a situat sub semnul revoluției permanente, care în zilele noastre pare să devină cel al tuturor reuniunilor de oameni de știință și specialiști chemați să participe la progresul științei și tehnicii. Programul a inclus comunicări privind probleme din cele mai variate și totodată deosebit de actuale ale tehnicii preparării. Actualitatea și înalta ținută științifică a lucrărilor prezentate precum și utilitatea practică a subiectelor tratate sînt sursele care au generat interesul deosebit al tuturor participanților la Congres.

În cele ce urmează se va face o trecere în revistă a principalelor probleme abordate în cadrul comunicărilor, precum și a concluziilor ce s-au putut trage pe marginea acestora.

Comunicările prezentate în cadrul sesiunii A (Sfărîmare, măcinare, cernere) s-au referit în deosebi la probleme teoretice şi practice ale măcinării în mori, o singură comunicare tratînd unele aspecte legate de clasarea materialelor fine.

Astfel, *K. A. Razumov* ş. a. (U.R.S.S.) se ocupă în comunicarea prezentată de unele aspecte ale măcinării : relaţiile dintre capacitatea morii şi sarcina de circulaţie şi efectul de şlămuire în morile cu bile şi în cele cu bolovani. Se propune o ecuaţie generală a cineticii măcinării, pe baza căreia, precum şi a unor încercări de măcinare efectuate atît cu clase individuale de grăunţi cît şi cu amestecuri de clase, autorii ajung la concluzia că fiecare clasă granulometrică dintr-un amestec se macină independent de celelalte clase, deci ca în cazul cînd ar fi măcinată singură.

T. Meloy şi G. D. Gumtz (S.U.A.), făcînd uz de teoria probabilităţilor, stabilesc o relaţie matematică, cu caracter general, care exprimă sfărîmarea unei particule minerale arbitrare, printr-un proces fizic arbitrar. De asemenea, se stabileşte o funcţie generală de distribuţie granulometrică cumulativă a particulelor rezultînd din sfărîmare, care pentru cazuri particulare se reduce la ecuaţiile empirice ale lui Rosin-Rammler, Gaudin şi Schumann.

M. Clement şi *J. Kerl* (R.F.G.), pe baza unor încercări de măcinare efectuate în mori de laborator, ajung la unele concluzii interesante ca acelea privind modul în care influenţează felul căptuşelii morii asupra fineţii produsului ; astfel se arată că în moara căptuşită cu oţel se realizează o fineţe mai mare a produsului decît în moara căptuşită cu cauciuc, iar consumul specific de energie este mai mare în cazul morii căptuşite cu cauciuc decît în cel al morii căptuşite cu oţel. De asemenea s-a stabilit că — în aceleaşi condiţii — măcinarea cu bile de oţel produce o cantitate mai mare de produs fin decît măcinarea autogenă.

E. von Szantho (R.F.G.) folosind metode moderne de cercetare (analiza structurală Röntgen, microscopia electronică etc.) a studiat comportarea fizică şi chimică a substanţelor solide în cursul măcinării în mori vibrante. Astfel, autorul a arătat că după un anumit timp de măcinare se obţine o creştere de suprafaţă, optimă, care nu mai continuă cu prelungirea măcinării şi care reprezintă un echilibru de măcinare specific pentru fiecare material. Se arată de asemenea, că unele materiale, prin măcinarea fină în mori vibrante, suferă anumite transformări structurale ; astfel, printr-o măcinare corespunzătoare în moara vibrantă a unui titanomagnetit, se pot schimba proprietăţile acestuia în aşa fel că se face posibilă o leşiere selectivă a Ti şi Fe (asemenea „activări mecanice" s-au constatat şi în cazul cuarţului şi al bauxitei).

V. Jakhna (Polonia) discută în comunicarea prezentată unele probleme ale clasării fracţiilor fine de cărbuni, preliminară zeţajului, separării în medii dense, flotaţiei, ca şi desecării în centrifuge. Sînt în deosebi scoase în evidenţă avantajele tehnologice şi tehnice ale aşa-numitelor site OSO utilizate în ultimii ani la operaţii de clasare şi deşlamare (realizarea unei mai bune separări a claselor şi o umiditate mai redusă a produsului îngroşat, construcţie uşoară şi compactă, rezistenţa mare a sitelor etc.).

Comunicările prezentate în cadrul sesiunii **B** (metode magnetice, electrice și speciale de preparare a minereurilor) s-au referit în general la perfecționarea proceselor de separare electrică și magnetică precum și a celor de prăjire magnetizantă, în legătură cu aplicarea acestora la diferite tipuri de minereuri.

M. Carta ș. a. (Italia) au prezentat cercetările efectuate pentru rezolvarea unor probleme legate de separarea electrică a materialelor de granulație fină, constituite din minerale care nu prezintă o diferență suficientă de conductivitate. Autorii au arătat că tratarea unor astfel de materiale poate fi realizată în mod eficient utilizînd separatoare în care minereul este adus în suspensie într-un curent gazos, încărcarea cu electricitate fiind realizată prin ionizare sau prin turboelectricitate (separatorul Electrocyclojet).

H. Kirchberg și A. Schickel (R.D.G.), pe baza cercetărilor teoretice și experimentale efectuate, au stabilit un procedeu de laborator pentru determinarea separabilității electrostatice a materialelor. Procedeul, care utilizează un dispozitiv grilă-placă, înlocuiește măsurarea conductibilității electrice superficiale sau a constanței dielectrice a componenților unui material, constante care la material granular nu pot fi determinate cu suficientă precizie și care de altfel în cele mai multe cazuri nu dau indicații asupra separabilității electrostatice a materialelor.

J. E. Lawver și *R. M. Hays* (S.U.A.) examinează din punct de vedere tehnico-economic tehnologiile produse pentru valorificarea minereurilor slab magnetice de la Mesabi Range (semitaconite) ; autorii ajung la concluzia că cea mai indicată tehnologie constă din preconcentrarea minereului prin separare magnetică umedă în cîmp de înaltă intensitate, urmată de flotația atît cationică cît și anionică a silicei.

În cadrul comunicării „Prăjirea magnetizantă și separarea magnetică a minereurilor de fier oxidate", *G .V. Gubin* ș. a. (U.R.S.S.) studiază tehnologiile de valorificare a unor minereuri sărace oxidate de martită și hematită (prăjire magnetizantă urmată de separare magnetică, separare magnetică în cîmp de intensitate ridicată combinată cu alte metode). Autorii se referă la rezultatele favorabile obținute prin aplicarea unor separatoare speciale „separatoare-filtru poligradient", cu cîmpuri magnetice de neomogeneitate și intensitate ridicate.

M. Boucraut ș. a. (Franța), după ce precizează interesul pe care îl prezintă tehnica prăjirii magnetizante pentru prepararea minereurilor de fier franceze, prezintă cercetările efectuate de IRSID în domeniul prăjirii magnetizante în cuptoare de fluidizare, pe baza cărora s-a construit o uzină semi-industrială ; încercările efectuate în această uzină cu mai multe tipuri de minereuri au confirmat rezultatele favorabile obținute în laborator și au permis stabilirea circuitelor de concentrare aplicabile după prăjire, funcție de tipurile de minereuri tratate.

S. B. Hudson (Australia) a prezentat în comunicarea sa separatorul magnetic Gill, cu cîmp de intensitate înaltă, lucrînd pe cale umedă, care poate realiza recuperări ridicate ale particulelor de la puternic la slab magnetice, cu o antrenare foarte redusă de particule nemagnetice. Rezultate deosebit de favorabile

s-au obținut cu acest separator la separarea ilmenitului și a altor minerale magnetice din nisipuri de plajă.

R. Caye ș. a. (Franța) urmărind înlocuirea operațiilor de alegere manuală a unor minereuri cu metode electromecanice mai rapide și mai eficace, au realizat un aparat de concentrare a minereurilor cu minerale fluorescente. Experimentările efectuate cu un minereu de șeelită au condus la realizarea unui aparat prototip, utilizînd ca bază de detecție fluorescența acestui mineral în raze ultraviolete de lungime de undă scurtă.

În cadrul sesiunii C (Concentrarea gravitațională, clasare, desecare) au fost prezentate o serie de comunicări care au tratat probleme variate, legate fie de unele aspecte teoretice ale proceselor gravitaționale de concentrare, fie de realizarea unor perfecționări ale aparatelor de concentrare gravitațională, clasare și desecare.

Astfel, *R. T. Hukki* (Finlanda) în comunicarea „Clasarea hidraulică în cîmpuri gravitaționale și centrifugale", după ce scoate în evidență importanța pe care o are clasarea în cadrul fluxurilor tehnologice de preparare, subliniind procesul în general lent de îmbunătățire a tipurilor clasice de utilaje folosite la clasarea hidraulică, prezintă două tipuri originale de clasoare hidraulice, încercate cu bune rezultate la scară pilot și care se caracterizează printr-o precizie înaintată de separare :

— clasor hidraulic în cîmp gravitațional (con clasor cu curgere laminară) ;

— clasor hidraulic îm cîmp centrifugal (hidrociclon perfecționat).

N. N. Vinogradov ș. a. (U.R.S.S.) în comunicarea „Tendințe noi în teoria și tehnologia zețajului" prezintă principalele concluzii ale cercetărilor privind : hidrodinamica mișcării lichidului în condiții stînjenite, mecanica mișcării și stratificării grăunților în patul de zețaj, fenomenul fluctuației grăunților, cinetica procesului de stratificare, aerohidrodinamica zețajului.

Pe baza rezultatelor cercetărilor cu caracter teoretic, s-au inițiat unele măsuri practice pentru îmbunătățirea tehnologiei preparării prin zețaj : zețaj în circuit închis, alimentarea apei sub sită numai în perioada ascendentă, zețajul cărbunelui fără clasare preliminară în mașini fără piston (cu folosirea unui regim autovibrator al mișcării apei).

În comunicarea prezentată *F. Michell* (Anglia) studiază „Fenomenele electrocinetice care influențează concentrarea gravitațională". Se scoate în evidență faptul că influența mobilității electrocinetice a particulelor minerale în suspensii de șlam se reflectă la concentrarea particulelor mai mari numai prin viscozitatea aparentă a șlamului ; în cazul concentrării particulelor fine (în deosebi $<20\,\mu$) este influențată eficiența concentrării atît prin viscozitatea șlamului, cît mai ales prin comportarea electrocinetică a particulelor minerale însăși, care joacă un rol cu atît mai mare, cu cît mărimea particulelor descrește. Cercetările experimentale efectuate au arătat posibilitatea îmbunătățirii eficienței concentrării gravitaționale acționînd asupra fenomenelor electrocinetice care au loc (reducerea viscozității aparente prin mărirea *p*H-ului mediului, condiționarea mediului cu anumiți cationi : Cu^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}).

În comunicarea „Tendințe principale în perfecționarea centrifugelor utilizate în industrie", *V. S. Kaminski* (U.R.S.S.) prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse asupra teoriei și practicii centrifugelor continue cu evacuare centrifugală, vibratorie, vibropulsatorie și elicoidală a sedimentului, ca și a centrifugelor cu activitate periodică cu evacuare vibratorie a sedimentului. Autorul a stabilit ecuațiile care caracterizează funcționarea acestor mașini ; se arată că din punctul de vedere al intensificării proceselor de deshidratare a produselor preparării cărbunilor, cele mai promițătoare sînt centrifugele cu evacuare vibratorie sau vibro-pulsatorie a sedimentului, fiind indicată în același timp continuarea cercetărilor pentru perfecționarea centrifugelor cu evacuare centrifugală a sedimentului.

R. W. Slater ș. a. (Anglia-Canada) au prezentat unele principii generale ale „Floculării șlamurilor minerale cu floculanți polimerici" de tip poliacrilamidă.

Pe baza cercetărilor experimentale efectuate, autorii trag o serie de concluzii privind utilizarea și modul de acțiune al floculanților, indicînd unele căi pentru accelerarea floculării (intervenția ionilor bivalenți între solide și polielectroliți cu același semn al încărcării).

În comunicarea „Contribuții la separarea gravitațională a cărbunilor fini" *F. Spetl* ș. a. (Cehoslovacia) au prezentat rezultatele cercetărilor — la scară laborator — cu privire la zețajul cărbunilor de granulație fină. Utilizînd o mașină de zețaj de laborator de construcție specială, care a permis studierea traectoriilor granulelor de cărbune de diferite mărimi și densități, autorii au putut trage o serie de concluzii pe baza cărora se întrevăd posibilități de îmbunătățire a procesului zețajului cărbunilor fini.

Comunicările prezentate în cadrul sesiunii D (Tehnologia flotației și mașini de flotație) au fost cele mai numeroase (20). Majoritatea s-au referit la noi căi abordate în scopul îmbunătățirii tehnologiei flotației unei game largi de substanțe minerale utile.

M. Rey (Franța) în comunicarea sa „Unele probleme practice și teoretice ale flotației minereurilor" referindu-se la cinetica condiționării, a subliniat între altele importanța factorului : granulometria minereului tratat. Pornind de la constatarea că particulele fine dintr-un material consumă atît de rapid reactivii adăugați încît particulele grobe ar putea beneficia de un tratament insuficient, pare avantajos a separa particulele fine de cele grobe (prin hidrociclonare) și a le condiționa separat ; ele pot fi apoi reunite în vederea flotației.

Referindu-se apoi la flotația grăunților ultrafini autorul menționează importanța flotației prin aglomerare — cu folosirea uleiurilor nepolare — și a flotației sub vacuum. Aceste tehnici ar trebui să fie combinate cu folosirea de colectori și spumanți specifici (ca ditiocarbamații și tioureea pentru galena sub 10 microni, complecși amină-xantat pentru calamine fine, combinație de acid oleic și colector cationic pentru mică etc.). În legătură cu utilizarea de noi reactivi mai eficace, autorul menționează între reactivii colectori pe cei cu lanțuri lungi (tioaminele, mai selective decît aminele la flotația calaminelor și în același timp utilizabile la un *p*H mai coborît ; derivați oxietilenați ca : xantatul de alcool oleic care flotează piromorfitul, xantatul de octilfenol polimerizat cu 5

molecule de oxid de etilenă (celanol), care flotează blenda fără activare). De asemenea este arătată posibilitatea utilizării cu succes a amestecurilor de colector anionici şi cationici (flotaţia calaminelor cu combinaţii de amine primare cu xantaţi, mercaptane sau ditiocarbamaţi cu lanţuri lungi, a căror utilizare permite în anumite cazuri a efectua flotaţia fără deşlamare, indispensabilă cînd se utilizează numai colectori cationici).

În legătură cu flotaţia unor minereuri, autorul se referă la condiţiile de flotaţie şi depresare a piritei care nu sînt suficient elucidate ; se impune găsirea altor depresanţi pentru pirită, în afara celor clasici : varul şi cianura, a căror utilizare este limitată, varul pentru că uneori depresează galena, cianura pentru că face uneori dificilă activarea blendei cu sulfat de cupru. Privitor la unele probleme ale flotaţiei mineralelor oxidice de cupru, de plumb şi de zinc, autorul se referă la posibilitatea realizării unei flotaţii mulţumitoare prin combinarea sulfurării cu folosirea de colectori mai puternici decît xantaţii obişnuiţi, ca xantaţii cu lanţuri lungi sau ditiocarbamaţii.

I. Huber Panu şi *C. Pandelescu* (România) au prezentat comunicarea „Cercetări privind flotaţia minereurilor sulfuroase foarte fin măcinate". Pornind de la principalele cauze ale rezultatelor nesatisfăcătoare ce se obţin la flotaţia minereurilor foarte fin măcinate, s-a urmărit îmbunătăţirea rezultatelor acestei flotaţii executînd cercetări pe mai multe căi : folosirea unui regim adecvat de reactivi ; realizarea unor condiţii optime de aeraţie ; aplicarea flotaţiei cu aer degajat din soluţie.

Prima cale de cercetare a dus la concluzia că se poate realiza o îmbunătăţire a flotaţiei minereurilor sulfuroase prin reducerea adaosului de spumant pînă la suprimarea lui completă, prin folosirea unor cantităţi ridicate de colector, care pot fi reduse într-o anumită măsură dacă condiţionarea tulburelii se face în stare de diluare redusă şi prin durate de condiţionare a tulburelii cu colector şi de flotaţie mai mari decît în mod obişnuit.

Realizarea unor condiţii optime de aeraţie permite creşterea cu circa 48% a vitezei de flotaţie, fără să se realizeze însă şi o îmbunătăţire a indicilor tehnici ai flotaţiei.

Aplicarea flotaţiei cu aer degajat din soluţie permite obţinerea de rezultate apreciabil superioare celor obţinute la flotaţia obişnuită. Cercetările au pus în evidenţă că creşterile apreciabile ale indicilor flotaţiei, la flotaţia cu vacuum faţă de flotaţia obişnuită, sînt determinate de creşterea acestor indici în deosebi la clasa sub 10 microni.

Cercetările experimentale au arătat în plus valabilitatea ecuaţiilor cineticii flotaţiei cu aer degajat din soluţie, care fuseseră stabilite anterior de I. Huber Panu şi care fundamentează teoretic acest procedeu de flotaţie.

Rezultatele promiţătoare obţinute justifică continuarea cercetărilor privitoare la flotaţia cu aer degajat din soluţie, întrevăzîndu-se perspectivele avantajoase care le oferă combinarea flotaţiei obişnuite cu flotaţia cu aer degajat din soluţie. O astfel de combinaţie poate fi aplicarea flotaţiei cu aer degajat din soluţie pentru fracţiunile foarte fine ale minereului şi a flotaţiei obişnuite pentru clasele mai mari.

S. I. Gorlovski ș. a. (U.R.S.S.) au prezentat rezultatele cercetărilor privind „Perfecționarea tehnologiei de concentrare a unor minereuri de metale rare, pe baza utilizării particularităților de acționare ale acizilor alchilhidroxamici complexanți". S-a experimentat colectorul complexant IM-50, a cărui parte activă o formează acizii hidroxamici. Încercările de flotație efectuate cu minereuri de niobiu-tantal, de loparită, de perovskit, de casiterită, precum și cu produse de la concentrarea gravitațională (pentru recuperarea staniului din șlamurile de la concentrarea gravitațională), au dus la obținerea de rezultate satisfăcătoare ce deschid perspective favorabile utilizării acestui colector.

Comunicarea susținută de *I. R. Ashitkov* ș. a. (U.R.S.S.) s-a referit la „Principiile separării mineralelor de fier de cele de gangă prin flotație inversă și aplicarea lor în practică". Cercetările efectuate au arătat că cuarțul flotează bine, în prezența ionilor de calciu și a amidonului, cu amine în mediu aproape neutru, sau cu colectori anionici în mediu alcalin (*p*H : 11—12), în timp ce oxizii de fier sînt depresați.

Experiențele executate au arătat că metoda este eficientă la ridicarea calității concentratelor de magnetită, a concentratelor gravitaționale și magnetice din minereuri slab magnetice ca și a minereurilor bogate de martită sau hematită. Concentratele de calitate superioară obținute pot fi utilizate la reducerea directă a fierului sau în metalurgia pulberilor.

S-a cercetat de asemenea posibilitatea aplicării metodei flotației inverse la concentratele de magnetită, fără depresare cu reactivi, ci prin floculareа selectivă a magnetitei în cîmp magnetic de joasă intensitate (100—200 Oe).

Autorii menționează că metoda flotației inverse poate fi aplicată și la îmbogățirea minereurilor mai sărace de fier, aplicarea practică trebuind a fi studiată însă din punct de vedere economic.

P. G. Kihlstedt (Suedia) a studiat în comunicarea sa „Repartiția granulometrică a particulelor și rezultatele separării la flotația selectivă a minereurilor sulfuroase". Subliniind puternica influență pe care o are asupra rezultatelor flotației distribuția granulometrică a particulelor minerale, autorul arată că caracterul general al acestei distribuții este determinat de structura mineralogică și de metoda de măcinare, însă influența sa asupra rezultatelor flotației depinde mult de alegerea echipamentului de flotație și a reactivului colector.

Studierea comportării la flotație a particulelor minerale de diferite dimensiuni se face pe baza unei clasări strînse urmată de analiza chimică și mineralogică pe clase, atît a minereului brut cît și a produselor flotației. Tehnica de clasare adoptată cuprinde cernerea uscată pînă la 74 microni, apoi cernerea umedă pînă la 15 microni și centrifugarea uscată în curent de aer pînă la circa 3 microni. Distribuția granulometrică poate fi caracterizată prin curbele cumulative în scara logaritmică și de asemenea prin curbele frecvenței masice. Aceste curbe indică modul în care — în scopul realizării unor recuperări maxime — este necesar să se combine o tehnică optimă de măcinare cu o tehnică optimă de flotație.

Prin clasarea și analizarea fracțiilor unor probe reprezentative din produsele principale ale unui circuit industrial de flotație, se pot determina viteza de flotație și selectivitatea obținute în diferitele fracțiuni.

În comunicarea „Tratarea magnetică a apei şi a sistemelor apoase din flotaţie şi îngroşarea minereurilor şi cărbunilor", *V. I. Klassen* a arătat că prin trecerea apei printr-un cîmp magnetic slab, ea capătă proprietăţi deosebite, care nu au putut fi însă explicate. Aceste proprietăţi se reflectă în diferitele utilizări industriale ale apei. Astfel, tratarea magnetică a apei ce alimentează cazanele împiedică depunerile care formează cruste. În domeniul preparării, apa tratată magnetic modifică udabilitatea solidelor ; ea accelerează procesul flotaţiei, mărind extracţia de metale şi îmbunătăţind selectivitatea. Soluţiile de colectori realizate cu apă tratată magnetic sînt mai active. S-au obţinut de asemenea efecte spectaculoase la îngroşarea tulburelilor.

Natura fizică a proceselor ce au loc în timpul tratării magnetice a apei este o problemă încă neclarificată.

O problemă interesantă a tratat comunicarea prezentată de *V. I. Revnivţev ş. a.* (U.R.S.S.) „Separarea prin flotaţie a mineralelor din grupa izomorfă a feldspaţilor". Separarea dificilă a feldspatului potasic de feldspaţii calcosodici este determinată de faptul că feldspaţii au aceeaşi structură cristalină şi proprietăţi fizice şi chimice apropiate. Poziţia anionilor de la suprafaţă este identică pentru toţi feldspaţii, ei diferind numai prin compoziţia cationilor. Cationii trec în faza apoasă destul de uşor, fiind înlocuiţi de cationii prezenţi în tulbureală. Ca urmare, pare posibilă flotaţia selectivă a feldspaţilor pe baza comportării diferite a cationilor. Experimentările efectuate au stabilit că la flotaţia cu colectori cationici, sărurile de potasiu, rubidiu şi bariu acţionează ca depresanţi ai feldspaţilor potasici, în timp ce sărurile de calciu, sodiu, magneziu, stronţiu şi altele acţionează ca depresanţi ai feldspaţilor plagioclazi. Efectul de depresare apare la concentraţii mari de săruri. El se datoreşte cationilor depresanţi care se fixează pe suprafaţa minerală înlocuind colectorul. O condiţionare prealabilă a mineralelor cu acid fluorhidric măreşte eficienţa separării.

Rezultatele cercetărilor experimentale efectuate au stat la baza elaborării unei tehnologii de extragere a feldspatului potasic din granite, care într-o primă etapă a fost încercată cu succes în flux continuu la scară pilot.

M. Wada ş. a. (Japonia) au prezentat o comunicare, privind „Flotaţia cu aerosoli". Flotaţia cu aerosoli este flotaţia la care principalii reactivi se introduc în sistem ca aerosoli, cu aer sau alt gaz. Studiind din punct de vedere tehnologic aplicarea flotaţiei cu aerosoli la minereuri de sulfuri complexe, autorii au pus în evidenţă eficienţa acestui procedeu în comparaţie cu flotaţia convenţională : flotaţia cu aerosoli realizează o separare mai netă a mineralelor între ele ; consumul de reactivi este mai redus faţă de flotaţia convenţională (cu $^1/_3 \ldots {}^1/_4$ la xantat etil de sodiu şi cu $^1/_5$ la metilizobutil-carbinol). De asemenea pare că flotaţia cu aerosoli are un potenţial mai puternic de a flota fracţiunile fine, inclusiv însă cele de gangă ; calitatea concentratelor scăzînd însă din acest ultim motiv se impune studierea unor contra măsuri pentru dispersarea particulelor fine de gangă.

D. W. Frommer (U.S.A.) a prezentat o comunicare privind „Prepararea pentru flotaţie a taconitelor nemagnetice cu ajutorul floculării selective". Taco-

nitele nemagnetice trebuie foarte adesea să fie măcinate la 325 och/țol pentru dezasocierea mineralelor, ceea ce produce cantități mari de șlamuri. Cea mai mare parte a șlamurilor nedorite poate fi îndepărtată, cu pierderi minime de fier, prin aplicarea unui procedeu de floculare selectivă. Procedeul cuprinde dispersia, realizată pe cale chimică, a minereului măcinat, flocularea selectivă a șlamurilor de fier și deșlamarea șlamurilor silicioase. După deșlamare minereul este supus flotației pentru îndepărtarea granulelor de silice rămase.

La încercările efectuate s-au obținut concentrate de fier cu peste 65% Fe, cu extracții de metal de 80—85%. Ca reactivi dispersanți (introduși în moară) s-au folosit hidroxid de sodiu, tripolifosfat de sodiu, tanin și lignin-sulfonat. Ca floculant pentru șlamurile de fier s-a folosit făină de tapioca, care este în același timp depresant pentru oxizii de fier. Silicea s-a flotat atît cu colectori anionici (acizi grași) cît și cu colectori cationici.

În cadrul comunicării „Utilizarea ioniților în flotația minereurilor polimetalice", *N. G. Klimenko* și *V. P. Ivanovskaia* (U.R.S.S.) au studiat influența compoziției ionice a fazei lichide din tulbureală asupra rezultatelor flotației selective a minereurilor polimetalice ; s-a recomandat o metodă de reglare a compoziției ionice cu ajutorul unor cationiți : rășina schimbătoare de ioni KU-1, sulfocărbune și fracțiunile prăfoase ale lor. Cercetările efectuate au arătat că viteza de sorbție a cuprului de către un cationit este de două ori mai mare decît de către blendă. În acest fel în circuitele de flotație pentru cupru și cupru-plumb, sorbția cuprului pe blendă și pirită este redusă, afinitatea pentru xantat a acestor minerale fiind redusă și deci flotabilitatea lor diminuată.

Experimentările efectuate au arătat că folosirea rășinilor schimbătoare de ioni în flotație duce la descreșterea pierderilor de zinc în diferitele concentrate și la creșterea recuperării acestuia în concentrat de 2—10%. Calitatea concentratului de cupru este ridicată cu 2—4% prin diminuarea flotabilității piritei. Folosirea sulfocărbunelui în circuitul de separare a concentratului cupru-plumb duce la micșorarea cu 20% a pierderilor de aur dizolvat.

L. Usoni ș. a. (Italia) au prezentat rezultatele cercetărilor privind „proprietățile selective ale floculanților și posibilitățile utilizării lor în flotația mineralelor fine". Au fost studiați o serie de floculanți : Aerofloc R550, Separan NP10, Hercules CMC și Nalco600.

Experimentările efectuate au dus la stabilirea condițiilor în care poate fi realizată o preconcentrare a minereurilor prin deșlamarea selectivă a gangei de cuarț. Au fost executate de asemenea experimentări prin care s-a stabilit posibilitatea utilizării floculanților la flotația minereurilor foarte fine. Rezultate interesante au fost obținute la flotația unor minerale de zinc (blenda și smithsonit) ; folosirea floculanților a produs o creștere sensibilă a extracției de metal, avînd în același timp tendința de a depresa ganga de cuarț.

În cazul galenei și piritei, rezultatele încercărilor au arătat că folosirea floculanților în procesul de preconcentrare nu împiedică flotația ulterioară.

Comunicarea prezentată de *J. Wojtowich* (Polonia) s-a referit la „flotația minereurilor complexe de cupru cu separarea intermediară a componenților carbonați". S-a expus noua tehnologie îmbunătățită de preparare a unui

minereu care conţine cupru sub formă de sulfuri diseminate în gresii, calcare şi şisturi bituminoase ; diseminarea este diferită, fiind mai grobă în gresie şi mai fină în rest. Tehnologia constă dintr-o măcinare relativ grobă (la —0,25 mm), urmată de flotaţia sulfurii de cupru liberate (din gresie) ; în continuare se flotează carbonaţii de calciu şi şisturile bituminoase, cu acizi graşi, eliminîndu-se ca steril gresia. Concentratul de carbonaţi este remăcinat la 0,074 mm cu adăugare de silicat de sodiu, hexametafosfat de sodiu şi cărbune activ, după care se flotează sulfurile de cupru cu xantat şi spumant.

P. Sher ş. a. (Yugoslavia) au prezentat comunicarea „Flotaţia anionică a cromitului în mediu alcalin fără deşlamare preliminară". Cercetările de laborator şi la scară pilot au condus la o nouă tehnologie de preparare a unor minereuri sărace de cromit constînd din : măcinare, dispersarea tulburelii cu silicat de sodiu şi hidroxid de sodiu, apoi flocularea selectivă a şlamurilor de gangă cu carboxil-metil celuloză (care acţionează în acelaşi timp şi ca depresant pentru gangă) şi în final flotaţia selectivă a mineralelor de cromit cu ulei de tall. Dintr-un minereu cu 18% Cr_2O_3 s-au putut obţine în acest fel concentrate cu 52% Cr_2O_3, la recuperări de 81,5%.

D. P. Tsailas ş. a. (Grecia) în comunicarea prezentată, „Rolul şi mecanismul de acţiune al silicatului de sodiu în flotaţia baritei de Milos cu apă de mare", susţin că adaosul de silicat de sodiu pe lîngă faptul că produce dispersia particulelor minerale din tulbureală, adsoarbe cationii prezenţi care activează mineralele de gangă, evită consumul ridicat de colector şi curăţă suprafaţa particulelor de barită, creînd condiţii pentru mai buna acţiune a colectorului.

În cadrul simpozionului de teoria flotaţiei au fost prezentate 17 comunicări. Cele mai multe s-au referit la una dintre cele mai importante probleme ale flotaţiei : mecanismul interacţiunii reactivilor colectori cu suprafaţa mineralelor, care în deosebi în ultimii ani a polarizat atenţia multor cercetători. Punerea în serviciul acestor cercetări a unor tehnici moderne de cercetare utilizînd izotopi radioactivi, spectroscopia în infraroşu şi ultraviolet, radiospectroscopia magnetică ş. a. a permis elucidarea mai multor aspecte ale problemei interacţiunii dintre reactivi şi minerale.

Astfel *J. Leja* (Canada) în cadrul comunicării „Asupra mecanismelor adsorbţiei colectorilor", utilizînd spectroscopia în infraroşu, a pus din nou în evidenţă neuniformitatea distribuţiei colectorului la suprafaţa mineralului ; studiind natura stratelor adsorbite, Leja a arătat şi explicat, pe baza spectrelor în infraroşu, compoziţia variabilă a acestor strate.

De asemenea *Solozhenkin* şi *Kopitsia* (U.R.S.S.), utilizînd radiospectroscopia magnetică la studiul compuşilor formaţi pe suprafaţa mineralelor în urma acţiunii colectorilor sulfhidrici, au adus unele contribuţii la problema elaborării unor principii ştiinţifice de alegere a reactivilor de flotaţie.

Pe aceeaşi linie s-a situat şi comunicarea lui *Mitrofanov* şi *Kin* (U.R.S.S.) privind „Proprietăţile electrochimice ale mineralelor şi adsorbţia reactivilor colectori", în cadrul căreia autorii utilizînd tehnici moderne de cercetare ca : măsurarea potenţialului de electrod şi a capacităţii stratului dublu electric şi trasarea curbelor de polarizaţie şi electrocapilare, au arătat că caracteristicile

electrochimice ale interfețelor reprezintă în flotație unul dintre factorii determinanți ai reacțiilor de suprafață și ai procesului de mineralizare a bulelor de aer.

Polkin și *Berger* (U.R.S.S.) s-au referit în comunicarea prezentată la formele de fixare și acțiunea de flotație a colectorilor de tipul oleatului de sodiu și al aminelor cu lanț lung, funcție de concentrația lor în soluție.

În afară de experimentări de flotație (efectuate în tub Hallimond) și de floculare, pentru a putea determina caracterul și formele fixării colectorului, autorii au studiat spectrele în infraroșu ale compușilor de suprafață, precum și efectul concentrației colectorului asupra valorilor potențialului electrocinetic, în cazul mai multor minerale. S-a pus în evidență existența unei zone optime, pentru flotație, a concentrației colectorului în soluție, fixarea colectorului la suprafața mineralului fiind în acest caz de natură multistrat : chimică, ca și combinație de chemosorbție și adsorbție fizică.

Comunicarea prezentată de *J. de Cuyper* și *Gutierrez*, (Belgia) „Proprietățile electrocinetice ale casiteritei și sideritei în legătură cu flotabilitatea lor" a prezentat interes îndeosebi prin metodica de lucru aplicată în scopul determinării condițiilor necesare realizării flotației selective casiterită-siderită, folosind un reactiv cationic ; acestea au fost determinate pe baza măsurătorilor potențialului de curgere al mineralelor respective și a flotabilității lor în diferite condiții (*p*H, concentrația colectorului, prezența ionilor de fier), utilizînd în acest scop o celulă Hallimond.

Pe aceeași linie se situează și comunicarea prezentată de *Matar* și *Rudolph* (Argentina), în cadrul căreia autorii, cercetînd mecanismul activării și al flotației berilului cu hexadecil sulfonat de sodiu, folosesc măsurători de adsorbție (pentru trasarea izotermelor de adsorbție) și experimentări de flotație în celula Hallimond.

În comunicarea „Studiul cineticii sorbției substanțelor superficial active pe cărbune", *M. Dockal* (Cehoslovacia), folosind alcooli, ajunge la concluzia că prezența aerului în soluție împiedică adsorbția reactivilor la suprafața cărbunelui. Deși concluzia se bazează numai pe cercetări de laborator, ea prezintă interes privitor la stabilirea gradului de aerație a tulburelii, în legătură cu consumul de reactiv utilizat la flotația cărbunilor. Lucrarea prezintă interes și prin metoda și aparatura utilizată, care permite măsurarea comodă și precisă a potențialului electrocinetic, a conductivității și a concentrației reziduale a unei soluții conținînd reactivi.

Dintre comunicările referitoare la studiul influenței compoziției și structurii reactivilor asupra proprietăților lor de flotație, prezintă mult interes cea susținută de *Kakovski* și *Arashkevich* (U.R.S.S.) : „Studiul proprietăților disulfurilor organice". Pornind de la constatarea că utilizarea redusă a disulfurilor în practica flotației este determinată de insuficienta cunoaștere a modului lor de acțiune, autorii au executat cercetări minuțioase privind proprietățile fizico-chimice ale disulfurilor organice, proprietățile lor de flotație și mecanismul acțiunii lor, comparativ cu cel al colectorilor anionici sulfhidrici.

Autorii scot în evidenţă avantajele pe care le prezintă bisulfurile organice faţă de colectorii anionici sulfhidrici : mai puţin sensibili la impurităţile prezente în tulbureala de flotaţie — care cer un consum mai ridicat de colectori anionici — şi mai selectivi, îndeosebi la separarea mineralelor sulfuroase ale unui metal, de mineralele oxidate ale altui metal.

O contribuţie valoroasă la dezvoltarea teoriei generale a flotaţiei o constituie rezultatele cercetărilor prezentate de *Plaksin* şi colab. (U.R.S.S.) în comunicarea : „Interdependenţa dintre structura energetică a cristalelor mineralelor şi proprietăţile lor de flotaţie". Autorii au stabilit o relaţie definită între structura energetică a reţelei cristaline a mineralelor (în particular de tip semi-conductor) şi proprietăţile superficiale ale acestora, determinantă pentru fixarea reactivilor colectori pe suprafaţa mineralelor.

S-a stabilit că raportul între concentraţia electronilor liberi şi aceea a vacanţelor electronice este de mare importanţă pentru interacţiunea reactivilor cu suprafeţele mineralelor avînd proprietăţi semiconductoare.

Prin modificarea acestui raport, aşa încît să crească concentraţia de electroni sau de vacanţe electronice în mineral, toate celelalte condiţii fiind egale, este posibilă o diminuare sau o accentuare a proprietăţilor de adsorbţie şi activitate chimică a suprafeţei minerale. Autorii consideră trei căi posibile pentru utilizarea proprietăţilor semiconductoare în scopul modificării proprietăţilor suprafeţelor minerale.

Prima constă în corectarea potenţialului de oxidare — reducere a fazei lichide a tulburelii de flotaţie ; astfel adaosul de agenţi oxidanţi (H_2O_2, $KMnO_4$, O_2, etc.) în faza lichidă, duce la o creştere a concentraţiei de substanţe cu proprietăţi acceptoare, aceasta ducînd la o creştere a concentraţiei de vacanţe electronice în stratul superficial al mineralului, şi invers, adaosul de agenţi reducători (H_2S, Na_2S, pyrogallol, etc.) micşorează concentraţia de oxigen şi a altor oxidanţi dizolvaţi în apă, ceea ce duce la creşterea concentraţiei de electroni liberi în stratul superficial al mineralului.

A doua cale este difuzia prin suprafaţa mineralelor a anumitor substanţe dizolvate în faza lichidă, ştiut fiind că introducerea de atomi de impurităţi în reţeaua unui compus semiconductor poate schimba concentraţia cît şi tipul purtătorilor de sarcină electrică. Un exemplu de astfel de tratament este difuzia ionilor de cupru în reţeaua blendei, aceasta constituind probabil o explicaţie în plus a efectului de activare pe care îl au ionii de cupru asupra flotabilităţii blendei, în prezenţa xantatului.

A treia cale de schimbare a proprietăţilor de adsorbţie şi activitate chimică a suprafeţei mineralelor este iradierea acestora cu diferite emanaţii. Astfel, procesul flotaţiei sulfurilor poate fi intensificat printr-o modificare adecvată a raportului dintre concentraţia de electroni şi aceea a vacanţelor de electroni din mineral, prin radierea tulburelii de flotaţie cu radiaţii gamma.

Comunicarea prezentată de *Eigheles* şi *Valova* (U.R.S.S.) „Activarea bulelor de aer în timpul flotaţiei prin produse de reacţie slab solubile în tulbureală" se situează pe linia numeroaselor studii teoretice efectuate în ultimii ani privind găsirea de noi căi pentru intensificarea procesului de flotaţie. Sta-

bilind că produsele coloidal-disperse ale reacțiilor din tulbureală aderă nu numai la particulele minerale ci și la bulele de aer, autorii pun în evidență cum acest fapt modifică sensibil cinetica actului elementar al flotației, reducînd stabilitatea stratelor apoase de pe bulele de aer și sporind forțele locale de atracție dintre bule și particule.

Accelerarea adeziunii prin acțiunea particulelor coloidale sorbite de bulele de aer este analogă accelerării obținute în urma labilizării stratului udabil cu ajutorul colectorului chemosorbit de mineral. Acest mod de activare a bulelor de aer depinde de dispersia produselor de reacție ce au loc în tulbureală, fiind deci direct legat de compoziția ionică a fazei apoase a tulburelii și de cinetica reacțiilor care au loc.

În conformitate cu aceste constatări teoretice generale, elaborarea metodelor de flotație selectivă a minereurilor complexe trebuie să includă prepararea tulburelii în scopul de a regla compoziția sa ionică și de coloizi dispersi ca și cinetica reacțiilor în tulbureală. Această preparare cuprinde între altele : evacuarea unei părți importante a sărurilor dizolvate și a substanțelor coloidale din tulbureală, utilizarea de modificatori acționînd nu numai asupra suprafeței minerale ci și asupra cineticii reacțiilor din tulbureală, reglarea temperaturii, a timpului de condiționare cu reactivi și a ordinei adăugirii acestora, utilizarea de stabilizatori ai sistemelor coloidal-disperse în tulbureală.

Comunicarea prezentată de *Glemboțki* (U.R.S.S.) „Condiționarea separată a grăunților grobi și a șlamurilor, cu reactivi înaintea flotației lor simultane — metodă de intensificare a procesului de flotație" prezintă atît interes teoretic cît și practic.

Pe baza cercetărilor teoretice și experimentale privind procesul de interacțiune a reactivilor cu particulele minerale de diferite granulometrii, autorul propune o nouă metodă — așa numită diferențială — de condiționare cu reactivi a tulburelilor de flotație.

Conform acestei metode, înainte de flotație tulbureala este clasată în șlamuri și fracții grobe care se condiționează separat, tot reactivul colector, sau cea mai mare parte a sa, fiind adăugată la fracțiunea grobă, după care cele două fracțiuni sînt reamestecate și supuse flotației împreună.

Pe baza rezultatelor experimentale efectuate, autorul arată că aplicarea practică a acestei metode permite reducerea apreciabilă a consumului de reactivi și totodată ameliorarea indicilor flotației.

Trebuie să menționăm însă că parte din rezultatele cercetărilor efectuate de Glemboțki, care stau la baza metodei propuse, diferă de cele ale altor cercetători.

Ne referim la constatarea făcută în ceea ce privește concentrația, respectiv cantitatea de colector necesară realizării flotației, care după *Glemboțki* este mult mai redusă în cazul particulelor fine decît în cazul celor grobe (ca urmare a faptului că formarea stratului de adsorbție de densitate critică necesar flotației particulelor minerale, are loc la concentrații ale colectorului în tulbureală sensibil mai reduse în cazul particulelor fine în raport cu cele grobe). Rezultatele altor cercetări au pus în evidență însă creșterea cantității de colec-

tor necesară, cu suprafaţa totală a materialului supus flotaţiei, care evident este mult mai mare în cazul particulelor foarte fine.

Unele probleme ale teoriei şi practicii flotaţiei minereurilor sulfuroase oxidate au fost abordate de *Abramov* şi colaboratori (U.R.S.S.) în cadrul comunicării : „Studiul sulfurării şi flotaţiei mineralelor de plumb provenind din minereuri neferoase oxidate şi amestecate şi dezvoltarea principiilor controlului automat al acestor procese".

Pe baza unor minuţioase cercetări teoretice şi de laborator, au fost determinate condiţiile optime pentru conducerea procesului de sulfurare şi flotaţie al diferitelor minerale de plumb. În cadrul cercetărilor au fost utilizate tehnicile cele mai moderne de cercetare (spectroscopia în infraroşu, măsurători radiometrice şi potenţiometrice, determinări spectrofotometrice şi chimice, experimentări de flotaţie cu spumă şi fără spumă ş. a.). Pe baza cercetărilor efectuate s-a iniţiat un sistem automat de control şi dozare a sulfurării, care aplicat în practică a dat rezultate favorabile.

Un interes deosebit îl prezintă comunicarea „Unele aspecte ale cineticii flotaţiei" de *Inoue* şi *Imaizumi* (Japonia).

Autorii adoptă funcţia gama modificată, ca funcţie de distribuţie pentru coeficientul de flotaţie, considerînd că cinetica flotaţiei e reprezentată printr-o ecuaţie de ordinul întîi şi descriu metodele de determinare a distribuţiei valorilor coeficientului sus amintit, folosind date experimentale obţinute prin încercări de flotaţie discontinui. Se constată că distribuţia valorilor coeficientului de flotaţie este influenţată apreciabil de gradul de aeraţie şi de viteza de evacuare a spumei.

Adoptarea funcţiei gama modificată ca funcţie de distribuţie, prezintă avantajul de a fi flexibilă şi de a conduce la rezultate matematice relativ simple.

Se constată că autorii au căutat rezolvarea problemei matematice a flotaţiei (industriale) continue, folosind datele experimentale obţinute în flotaţia discontinuă, pe o linie analogă cu aceea din lucrările lui *I. Huber Panu*, recurgînd însă la mai multe aproximări printre care şi aceea că celula de flotaţie este un amestecător perfect, ceea ce echivalează cu admiterea că conţinutul mediu al celulei este egal cu conţinutul sterilului evacuat.

În cadrul sesiunii E (Hidrometalurgia şi procedee combinate) au fost prezentate o serie de comunicări care se referă îndeosebi la extragerea unor metale din minereuri pe cale hidrometalurgică (cupru, aur, uraniu) sau prin metode ale preparării combinate cu procese metalurgice (nichel, cupru, cobalt). De asemenea au fost prezentate două comunicări în legătură cu extragerea unor metale pe cale biologică.

M. R. Zaki ş. a. (R.A.U.) au prezentat „O metodă hidrometalurgică de obţinere a bioxidului de uraniu prin reducere cu hidrazină" prin care se obţine un bioxid de uraniu care satisface specificaţiile nucleare.

În comunicarea prezentată de *R. Bodu* ş. a. (Franţa) „Încercări de leşiere a minereurilor de uraniu fără măcinare prealabilă" sînt expuse rezultatele studiilor aplicative efectuate pe de o parte cu minereuri foarte sărace extrase din mine sau cariere, pe de altă parte cu minereuri foarte sărace rămase în loc, în

mine. Rezultatele industriale obținute indică posibilitățile deosebit de favorabile de extragere a uraniului prin leșierea minereurilor in situ.

Y. Pares (Senegal) în comunicarea sa privind „Dizolvarea aurului pe cale bacteriană" a indicat posibilitatea solubilizării aurului cu ajutorul bacteriilor. Activitatea de solubilizare cea mai puternică o au bacteriile prelevate chiar din zona zăcămîntului aurifer. Printre diferiții factori care influențează solubilizarea aurului este importantă îndeosebi compoziția mediului de cultură. Aceasta trebuie să permită bacteriilor să-și orienteze metabolismul pe o cale care duce la producerea unei substanțe complexante. Mediul de cultură cel mai favorabil pentru dizolvarea aurului poate fi diferit după cum bacteriile sînt puse în prezența aurului pur sau a unui minereu aurifer.

În același domeniu s-a situat și comunicarea „Cercetări asupra extragerii cuprului pe cale biologică" de *G. Vanci, A. P. Bodiu* și *I. Sinko* (România). Încercările de dizolvare executate pe concentrate industriale de calcopirită cu 24,4% Cu au pus în evidență eficacitatea culturilor bacteriene de Thiobacillus ferroxidans, izolate din apele de mină de la Baia Sprie, asupra solubilizării cuprului.

Comunicarea lui *P. M. Perlov* ș. a. (U.R.S.S.) a prezentat „Noi tendințe în procedeele combinate de recuperare a nichelului, cuprului și cobaltului din minereuri neconcentrabile și din mixte refractare la flotație". S-a stabilit astfel că recuperarea nichelului și cobaltului dintr-un minereu oxidat se poate realiza prin prjire preliminară la 1 300 °C, în prezența unor cantități mici de clorură de sodiu și agent reducător (cîte 2—3%), urmată de concentrarea prin flotație sau separare magnetică a materialului răcit și măcinat (Dintr-un minereu cu 0,86% Ni și 0,1% Co s-au obținut concentrate cu 4—5% Ni și 0,3—0,4% Co, cu recuperări de 91% respectiv 86%).

Prin flotația mixtelor (de la flotația unui minereu de cupru-nichel) prăjite la 670—750 °C, în prezență de 5% clorură de calciu, s-au obținut concentrate cu 4—4,5% Ni și 3,5% Cu, cu recuperări de 91—92% atît pentru nichel cît și pentru cupru.

Comunicările prezentate în sesiunea F s-au referit la noi metode de cercetare, control și automatizare.

Astfel, *P. Ljökjell* (Norvegia) a prezentat o „Metodă pentru studierea gradului de desasociere a asociațiilor minerale în produsele sfărîmate sau măcinate, bazată pe combinarea cernerii cu leșiere", aplicabilă la minereuri la care este posibilă dizolvarea selectivă a unor minerale față de altele.

V. Formanek (Franța), referindu-se la „Utilizarea unei instalații pilot de flotație în cercetare", a subliniat posibilitățile pe care le oferă cercetările la scară pilot de a furniza indicații mai precise decît o pot face încercările discontinui, îndeosebi în domeniul măcinării sau al eficacității unui reactiv sau al unei scheme tehnologice.

M. Bolek (Cehoslovacia), în comunicarea „Mecanizarea și automatizarea probării materialelor brute și a pregătirii probelor", după ce a subliniat importanța tehnologică și economică a probării, a prezentat o serie de aparate meca-

nizate de probare şi reducere a probelor, construite în C.S.R., utilizate la minereuri şi cărbuni.

Holland-Batt şi *Fleming* (Anglia) au prezentat un aparat pentru determinarea continuă a granulometriei unui material în stare de tulbureală, utilizînd o sursă de rădiaţii şi un detector de radiaţii (cameră de ionizare).

R. Rotter (Cehoslovacia) a descris un analizor cu fluorescenţă în raze X, cu 5 canale, echipat cu un spectrograf, pentru determinarea automată a conţinuturilor de Zn, Cu, Sn din sterile.

Este neîndoielnic că rezultatele discuţiilor şi schimburilor de vederi provocate de comunicări şi în general de participarea la programul acestui congres, nu vor întîrzia să constituie noi surse ale progresului într-un domeniu atît de actual ca cel al tehnicii preparării substanţelor minerale utile.

RECENZIE

a lucrării „Ruptures de fatigue de pièces de machines, classification et analyse"
(de G. Pomey şi P. Rabbe, ed Dunod, Paris, 1968).

Aşa cum arată şi în subtitlu, lucrarea se referă la criteriile de clasificare ale ruperilor la oboseală şi la metodele de analiză ale acestor ruperi, exemplificate apoi pe un număr mare de cazuri de piese diferite.

Lucrarea este de o deosebită actualitate, dacă se are în vedere faptul că majoritatea pieselor componente ale diferitelor tipuri de maşini, ies din funcţiune prin rupere la oboseală.

Expunerea celor 76 de cazuri de rupere la oboseală este prezentată sub formă de fişe metalografice ilustrate prin 160 de scheme, fotografii şi micrografii, tipurile de ruperi fiind clasificate după natura solicitărilor (eforturi axiale, încovoiere plană, încovoiere rotativă, torsiune, torsiune şi încovoiere, contact repetat). Pornindu-se de la starea tensională creată de tipurile de solicitări amintite, se prezintă schematic amorsele şi direcţiile de propagare ale ruperii, ceea ce permite celui ce examinează ruperea să stabilească cauzele mecanice care au determinat-o.

Acest ansamblu de fişe este precedat de trei articole care descriu aspectul rupturilor la oboseală după modul de solicitare şi tehnica examinării ruperilor la oboseală, făcîndu-se precizări cu privire la detectarea fisurilor, prelevarea probelor, observarea propriu-zisă, fotografierea şi interpretarea rezultatelor obţinute prin analiză.

Un loc special se acordă în lucrare examinării suprafeţelor de rupere la microscopul electronic (microfractografia ruperilor la oboseală) descriindu-se tehnica experimentală şi diferitele tipuri de microfractografii întîlnite la ruperea la oboseală a metalelor şi aliajelor (cincizeci de figuri).

Această parte a lucrării conţine şi un mare număr de indicaţii bibliografice utile pentru cititorii care doresc să cunoască aspecte mai de detaliu ale problemelor tratate pe scurt în lucrare.

Cele 76 de fişe analitice în care se prezintă diferite cazuri de rupere la oboseală, se referă atît la diverse tipuri de epruvete, cît şi la un număr mare de piese din construcţia de maşini (arbori, roţi dinţate, pistoane, şine de cale ferată, tije, palete, arcuri, fuzete, supape etc.) executate din diferite materiale (oţeluri, aliaje neferoase, fonte).

În fiecare fişă se dau indicaţii sumare, dar suficiente, cu privire la material, natura solicitărilor mecanice, examinarea ruperii şi se fac discuţii, deducîndu-se cauzele ruperii. Fiecare fişă este însoţită de una sau mai multe foto-

grafii adnotate, care permit înţelegerea uşoară a cazului cercetat. Modul în care sînt prezentate cazurile cercetate, permite cititorului nu numai să se familiarizeze cu analiza ruperilor la oboseală, dar să le poată utiliza ca puncte de plecare în analiza altor cazuri practice similare sau apropiate. De asemeni, concluziile deduse din analiza respectivă pot constitui puncte de plecare în îmbunătăţirea constructivă şi tehnologică a organelor de maşini supuse solicitărilor de oboseală.

În acest fel lucrarea, fără să intre în analiza tuturor aspectelor pe care le ridică fenomenul de oboseală la materialele metalice, se dovedeşte a fi de mare utilitate pentru inginerii din laboratoarele uzinale şi din institutele de cercetări şi de proiectare din domeniul metalurgic şi al construcţiei de maşini.

Conf. dr. ing. **Popescu Nicolae**

RECENZIE

a cărţii „High-temperature, High-resolution Metallography"

(Metalografia la temperatură ridicată şi la putere mare de rezoluţie).

Acest volum conţine lucrările simposionului organizat de Ferrous Metallurgy Committee, Institute of Metals Division, The Metallurgical Society, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, la Chicago, Illinois, February 15, 1965, şi a fost editat de Hubert I. Aaronson şi George S. Ansell, Gordon and Breach, Science Publihers, New York, London, Paris în 1967.

Simposionul a fost consacrat metodelor de studiu al materialelor metalice simultan atît la putere mare de rezoluţie pînă la circa 2 Å, cît şi la temperatură ridicată. În această categorie au fost incluse următoarele patru metode : microscopia cu cîmp ionic, microscopia cu cîmp de emisie, microscopia cu emisie termionică şi microscopia electronică, prin transmisie, la temperaturi înalte.

Lucrările conţinute se referă fie la teoria şi tehnica experimentală a metodelor mai sus menţionate, fie la aplicaţiile practice ale acestora.

Din prima grupă fac parte patru lucrări : prima consacrată expunerii teoriei microscopului cu cîmp ionic, a doua teoriei şi metodelor microscopiei cu cîmp de emisie, a treia microscopiei cu emisie termionică iar a patra microscopiei electronice prin transmisie la temperaturi înalte.

În prima dintre acestea, intitulată „Field-ion Microscopy", de D. G. Bradon, se prezintă mai întîi principiul acestui microscop, principiu descoperit în anul 1951 de E. W. Müller. Se arată că aplicînd capului emisferic al unei sîrme metalice un potenţial înalt, de la 3 la 30 KV, în prezenţa unei mici cantităţi de gaz, atomii de gaz situaţi în vecinătatea capului emisferic sînt ionizaţi, ionii rezultaţi fiind accelerați radial de la suprafaţa punctului metalic emisferic spre un ecran fluorescent. Imaginea formată de ioni pe ecran este legată cu distribuţia intensităţii cîmpului de forţe pe suprafaţa probei. În condiţii convenabile puterea de rezoluţie este suficientă pentru a separa fluctuaţiile în intensitatea cîmpului, cauzate de atomii individuali situaţi pe suprafaţă.

Puterea de separare (puterea de rezoluţie) a acestui microscop este de acelaşi ordin de mărime cu diametrul atomic al gazului care formează imaginea, adică aproximativ 2 Å pentru microscopul cu ioni de heliu.

Puterea mare de separare ce caracterizează microscopul ionic permite observarea directă a atomilor individuali care formează o reţea cristalină, observarea directă a defectelor reţelei cristaline etc.

Mai departe în lucrarea lui Bradon sînt tratate o serie de probleme privind microscopul ionic, de exemplu obţinerea şi forma cîmpului de ioni, interpretarea imaginii, prepararea probelor, tehnici speciale etc.

Teoria şi metodele microscopiei cu cîmp de emisie sînt descrise în lucrarea „Theory and Metods of Field-Emission Microscopy" de R. D. Gretz. În prima parte a acestei lucrări se expune de asemenea principiul pe care se bazează acest microscop descoperit tot de Müller. Acest microscop este asemănător ca principiu cu microscopul ionic, ultimul reprezentînd o dezvoltare logică a primului. Microscopul cu cîmp de emisie are aceeaşi geometrie ca şi microscopul ionic, dar probei i se aplică un potenţial negativ. La acest microscop proba ejectează electroni care sînt proiectaţi pe un ecran unde formează o imagine ce reflectă variaţia locală a lucrului de extracţie pe suprafaţa probei.

Rezoluţia microscopului cu cîmp de emisie este de circa 30 Å, deci mai mică decît la microscoapele ionice. În continuare în lucrare sînt abordate probleme de emisie de electroni, caracteristicile corpurilor emiţătoare, prepararea şi folosirea acestora, procese de suprafaţă etc.

Microscopul cu emisie termoionică este descris în lucrarea „Thermionic Emission Microscopy" de E. Eichen. În introducere se arată că acest microscop este în fond un microscop electronic în care proba serveşte ca sursă de electroni. Proba este încălzită prin radiaţie de la un filament de wolfram, la o temperatură la care se produce o emisie apreciabilă de electroni. Electronii emişi de probă sînt focalizaţi de către lentile obiectiv şi îndreptaţi spre un ecran fluorescent prin lentile proiectoare care măresc imaginea. Se obţine în acest fel o imagine similară cu imaginea obţinută în microscopia optică.

Puterea de rezoluţie a microscopului termionic este de circa 500 Å dar poate fi mărită pînă la 50 Å. Temperatura minimă la care se poate obţine imaginea este de aproximativ 450 °C ; poate fi folosit la studiul transformărilor de fază, creşterea grăunţilor, recristalizare, difuziune, segregaţie etc.

Alte probleme care formează obiectul acestei lucrări sînt : activarea probelor, tipuri de microscoape cu emisie termionică, aplicaţii.

Teoria microscopului electronic prin transmisie pentru temperaturi înalte este dată în lucrarea „High Temperature Transmission Electron Microscopy" de Gareth Thomas. O atenţie deosebită se acordă în lucrare aplicaţiilor pe care le are acest microscop la fenomenele de formare a nucleelor şi de creştere a grăunţilor, transformări în oţeluri, autodifuziune, mişcarea dislocaţiilor prin difuziune, recoacere şi recristalizare, transformarea martensitică, defecte de împachetare etc.

Cea de a doua grupă de lucrări este formată tot din patru comunicări reprezentînd aplicaţii tipice, concrete, ale metodelor descrise anterior.

Aceste lucrări sînt : „Some Experimental Tehniques and Their Application în Field- Ion Microscopy“ de S. S. Brenner ; „Applications of Field Electron Emission Microscopy“, de K. L. Moazed ; „Thermionic Emision Microscopy — Applications“ de W. L. Grube şi S. R. Rouze ; „Effects of Grain Boundary Structure on Precipitate Morphology în Al—18 W/oAg — an Application of High Temperature Electron Microscopy“ de J. B. Clark.

Claritatea cu care sînt expuse lucrările conţinute în prezentul volum, face ca problemele tratate să fie urmărite şi înţelese uşor, cititorul, chiar cel care nu se ocupă în mod curent cu astfel de probleme, formîndu-şi o imagine clară asupra principiilor care stau la baza aparatelor descrise, a performanţelor care se obţin şi asupra domeniilor de aplicaţie.

Conf. Dr. Ing. Nicolae Geru

Tiparul executat la I.P.B.T. — c. 1543/1969.

A. ALOMAN

LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN CALCOGENURI DE LANTANIDE

În lucrarea de față se analizează, pe baze cristalochimice, natura legăturilor interatomice în compușii metalelor lantanide cu sulful, seleniul și telurul.

O atenție deosebită se acordă compușilor cu formula Ln_2X_3 care cristalizează în sistemul cubic, tipul structural Th_3P_4. Pentru acești compuși se stabilește natura iono-covalentă a legăturii chimice, se analizează structura benzilor de energie și în particular, pentru compusul La_2Te_3, se determină distanțele interatomice în celula cristalină elementară, se verifică criteriul semiconductibilității al lui Hulliger și Mooser și se propune schema configurației electronice.

Pe baza determinării experimentale a variației conductivității în funcție de temperatură, s-a determinat banda de energie interzisă pentru materialele semiconductoare din sistemele La_2Te_3—La_2Te_4—La_2PbTe_4 și Ce_2Te_3—Ce_2Te_4—Ce_2PbTe_4. Pentru aceste materiale banda interzisă variază între 0,7 și 1,29 eV.

Studii și cercetări de metalurgie. Tomul **14**, *nr. 1, 1969.*

N. POPESCU

STABILIREA CONDIȚIILOR TEHNOLOGICE LA REVENIREA OȚELURILOR ALIATE DE ÎMBUNĂTĂȚIRE

Se prezintă forma generalizată a ecuațiilor parametrice utilizate la determinarea temperaturilor de încălzire și a duratelor de revenire la oțelurile de îmbunătățire. Pornind de la interpretarea fenomenologică, în sensul împărțirii procesului de înmuiere în două etape distincte : înmuierea termică și înmuierea izotermă, se fac experimentări pentru a se deduce valorile constantelor, care intervin în calculul gradului de înmuiere. Constantele respective depind de microstructura inițială și temperatura de revenire în intervalul de precipitare și coalescență. În continuare se construiește o nomogramă cu ajutorul căreia se poate determina unul din cei patru parametri : temperatură, durată, duritate inițială și duritate finală, care intervin în stabilirea gradului de înmuiere la revenirea în intervalul în care se obțin structuri de tip sorbitic la oțelul cercetat (450—670 °C).

Studii și cercetări de metalurgie. Tomul **14**, *nr. 1, 1969.*

H. WAWRA

COEFICIENTUL POISSON ŞI GRADUL DE ANIZOTROPIE AL MATERIALELOR METALICE

Se prezintă, se discută şi se generalizează rezultatele cercetărilor privind influenţa anizotropiei cristalografice condiţionate, asupra coeficientului Poisson, la bare din alamă. Spre deosebire de alte rezultate experimentale, coeficientul Poisson prezintă de exemplu o dependenţă funcţională de temperatura de revenire. Gradele diferite de înmuiere se urmăresc prin măsurarea durităţii Vickers şi se corelează cu parametrii elastici. Se depistează pseudo-indicaţii pentru stabilirea izotropiei elastice.

Studii şi cercetări de metalurgie. Tomul **14**, *nr. 1, 1969.*

A. BERNATH, ST. MORARIU

CONTRIBUŢII LA STUDIUL INFLUENŢEI TEMPERATURII DE REVENIRE ASUPRA REZISTENŢEI LA OBOSEALĂ ŞI A ALTOR CARACTERISTICI MECANICE ALE OŢELURILOR DE ÎMBUNĂTĂŢIRE. PARTEA A II-A

La Centrul de cercetări tehnice din Timişoara al Academiei R. S. România, au fost întreprinse cercetări sistematice pentru determinarea rezistenţei la oboseală, pe epruvete netede şi epruvete cu crestături în funcţie de temperatura de revenire, la diferite oţeluri de construcţie.

Prezentul studiu este continuarea cercetărilor efectuate în cursul anului 1966 [2] şi în referat sînt cuprinse rezultatele experimentale obţinute pe şase sortimente noi de oţeluri aliate.

Studii şi cercetări de metalurgie, Tomul **14**, *nr. 1, 1969.*

I. HAJDU

INFLUENŢA TEMPERATURII ŞI VITEZEI DE ÎNCĂRCARE ASUPRA LIMITEI DE CURGERE A UNUI OŢEL MOALE

Se cercetează efectul temperaturii şi cel al vitezei de încărcare asupra limitei de curgere a unui oţel moale. Influenţa temperaturii se referă la domeniul 20 ... 500 °C pentru viteza de încărcare constantă $v_\sigma = 10^{-1}$ kgf/mm² · s, iar cea a vitezei de încărcare la domeniul $v_\sigma = 10^{-4} \ldots 1$ kgf/mm² · s, pentru temperaturile constante : 20, 150, 250 şi 400 °C. Rezultatele obţinute sînt discutate în lumina teoriei dislocărilor. Încercările s-au executat la o instalaţie de încercat de o construcţie specială, la care întinderea epruvetei se face cu viteză de încărcare constantă de valori diferite, iar diagrama σ—ε se înregistrează automat, pe cale fotografică.

Studii şi cercetări de metalurgie. Tomul **14**, *nr. 1, 1969.*

D. BOTH, S. MOGA

CERCETAREA DEFORMAŢIILOR PLASTICE CARE AU LOC ÎN PROCESUL DE SUDARE PRIN PUNCTE LA RECE

În lucrare se expun rezultatele unor cercetări privind sudarea prin puncte la rece (prin deformaţie plastică) cu poansoane de formă circulară şi eliptică.

Cercetările s-au efectuat cu scopul de a determina parametrii geometrici optimi ai poansonului în raport cu condiţiile de deformaţie şi influenţa acestor factori asupra calităţii punctului sudat.

Studii şi cercetări de metalurgie, Tomul **14**, *nr. 1, 1969.*

I. HUBER-PANU, m. c. al Academiei R.S.R.

ASUPRA UNOR PROBLEME ALE CINETICII FLOTAŢIEI

Pe bază de consideraţiuni teoretice se face o comparaţie între principalele ecuaţii ale cineticii flotaţiei şi se pun în evidenţă motivele pentru care una din aceste ecuaţii este bine verificată de datele experimentale.

Se subliniază utilizările coeficienţilor care intervin în ecuaţiile cineticii flotaţiei la stabilirea influenţei diferiţilor factori asupra flotaţiei şi la aprecierea flotabilităţii mineralelor.

Se examinează comparativ rezultatele cercetărilor recente care urmăresc stabilirea unui model matematic al procesului de flotaţie în maşini multicelulare şi elaborarea unor metode de determinare a parametrilor care intervin în acest proces. Se iau în considerare în deosebi : a) ecuaţiile stabilite de autor în această privinţă ; b) cercetările care admit frecvenţa Gama ca funcţie de frecvenţă pentru coeficientul vitezei de flotaţie ; c) cercetările care se bazează pe determinarea grafică, cu ajutorul datelor experimentale, a curbei de frecvenţă a coeficientului vitezei de flotaţie.

Studii şi cercetări de metalurgie, Tomul 14, Nr. *1*, 1969.

I. TRIPŞA, LUCIA DUMITRU

FOLOSIREA CENUŞILOR DE PIRITĂ ÎN SIDERURGIE

Ansamblul cercetărilor efectuate de ICEM a permis să se preconizeze un nou procedeu de valorificare a fierului din cenuşile de pirită fine, care permite să se îndepărteze în mare măsură elementele însoţitoare nedorite, ca arsen, plumb, sulf, cupru şi zinc.

Verificarea acestui procedeu în faza pilot, semiindustrial şi la scară industrială, pe o cantitate de cca. 2 000 t cenuşi de pirită, a dovedit deplina sa aplicabilitate.

Peletele arse ce se obţin prin acest procedeu au o granulaţie de 80% peste 5 mm, un conţinut de FeO=17%, o rezistenţă la strivire = 150—200 kgf, porozitate = 28% şi o reductibitate ridicată.

Folosirea acestor pelete în încărcătura unui furnal în proporţie de 21,5% nu a dus la deranjarea mersului furnalului, acesta prezentînd aceleaşi valori ale indicatorilor tehnico-economici ca şi în perioada de referinţă.

Studii şi cercetări de metalurgie, Tomul 14, Nr. *1*, 1969

MÎNDRU GALINA

PREPARAREA ZIRCONIULUI PRIN ELECTROLIZA SĂRURILOR TOPITE

Lucrarea tratează problema preparării zirconiului metalic prin electroliza sărurilor topite.

Cercetările au fost efectuate în fază de laborator într-o celulă de 50 g Zr/şarjă capacitate.

În cadrul lucrării se prezintă aparatura, tehnica experimentală şi rezultatele cercetării. Se examinează influenţa factorilor celor mai importanţi, precum şi calitatea produsului obţinut în raport cu materia primă.

Încercările experimentale efectuate au permis să se stabilească valorile optime ale parametrilor principali ai electrolizei. În paralel cu extracţia zirconiului, se cercetează separarea hafniului în timpul electrolizei. Se obţine un grad mediu de separare de 97%.

Studii şi cercetări de metalurgie, Tomul 14, nr. *1*, 1969.

A. DOMŞA, E. BICSAK, MIHAELA FILIPESCU

ASUPRA UNOR FENOMENE DE STRUCTURĂ OBSERVATE LA ÎNCĂLZIREA ŞI RĂCIREA OŢELULUI OLC 45 ÎN INTERVALUL DE 800—1 200 °C

În urma cercetărilor făcute asupra oţelului OLC 45 se constată că creşterea grăunţilor de austenită este un proces discontinuu, prin salturi în anumite intervale de temperatură unde are loc recristalizarea structurii austenitice. Între salturi, granulaţia creşte puţin, prin migrări de graniţe sau coagulări locale de grăunţi.

Deoarece salturile de creştere ale granulaţiei structurii austenitice se situează în apropierea domeniilor de încălzire pentru tratamente termice şi prelucrări la cald, cunoaşterea temperaturilor de recristalizare pentru acest oţel ca şi pentru alte oţeluri poate fi de real folos, cu scopul de a se evita obţinerea structurilor grosolane cu proprietăţi mecanice slabe.

Studii şi cercetări de metalurgie. Tomul 14, *nr. 1, 1969.*

Revista „Studii şi cercetări de metalurgie" publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei, sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde şi rubricile: referate, discuţii, recenzii, informaţii şi altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări ştiinţifice şi tehnice.

RECOMANDARI PENTRU AUTORI

1. Structura lucrării:

a) *Introducerea* va situa lucrarea pe fondul cunoştinţelor actuale, va desemna obiectivele şi indica metodele utilizate;

b) *Tratarea* (despărţită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală), va preciza premizele, ipotezele, simplificările adoptate şi va discuta rezultatele, erorile, posibilităţile şi comoditatea aplicării deducerilor matematice;

c) *Concluziile* vor sintetiza rezultatele obţinute, limita lor de valabilitate şi aplicaţiile posibile;

d) *Bibliografia* după standardele în vigoare;

2. Forma lucrării:

a) Lucrările se predau în 2 exemplare dactilografiate la 2 rînduri (2 000 semne pe pagină), inclusiv exemplarul original fără corecturi, intervenţii, pe hîrtie velină;

b) Figurile pe calc, un exemplar;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internaţională;

d) Volumul lucrării circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacţie. Timişoara, B-dul Mihai Viteazul 24.

1970 MAI 28

ST. CERC. METALURG. TOM. 14, Nr. 1, 1969.

I.P.B.T. — 1521/1968 43 834 Lei 35

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 14, Nr. 2, 1969

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

ACADEMIA REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul 14 1969 Nr. 2

SUMAR

PREPARAREA MINEREURILOR

I. HUBER PANU, P. ILIE, I. POP, I. SINKO, Cercetări radiometrice privind adsorbția xantaților pe sulfuri minerale în prezența unor reactivi modificatori ... 189

METALURGIE FIZICĂ

MARIA PETRESCU, Studiu asupra autodifuziei staniului în aliajul lichid In+48% Sn, la temperaturi premergătoare solidificării. ... 199

METALURGIE PRELUCRĂTOARE

E. COHN, C. COSNEANU, L. SOFRONI, V. PETRESCU, Considerații privind curgerea amestecurilor de formare fluide. ... 221

A. SZABO, E. COHN, C. COSNEANU, L. SOFRONI, Considerații asupra mecanismului de autoîntărire a amestecurilor de formare bazate pe silicat de sodiu-ciment (zgură). ... 233

MARTHA SĂLCUDEAN, O. ADLER, Cercetări pe model rece a gazodinamicii unui cuptor Martin de 400 t. ... 267

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

L. BOLEANȚU, I. DOBRE, AL. DIMITRIU, Studiul parametrilor statistici ai caracteristicilor mecanice la șarje din oțel beton cu profil variabil. ... 273

T. BABEU, Considerații asupra studiului teoretic și experimental al stării de tensiune din zaua de lanț. ... 289

LUCRARI DE SINTEZĂ

A. ALOMAN, Materiale semiconductoare termoelectrice. 301

DĂRI DE SEAMĂ

Sesiunea I.C.E.M., ianuarie 1969. 325

RECENZII

CERCETĂRI RADIOMETRICE PRIVIND ADSORBȚIA XANTAȚILOR PE SULFURI MINERALE ÎN PREZENȚA UNOR REACTIVI MODIFICATORI

I. HUBER PANU *membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România*
P. ILIE, I. POP, I. SINKÓ

Centrul de cercetări pentru minereuri neferoase, Baia-Mare

Se prezintă rezultatele experimentale obținute prin metode radiometrice privind adsorbția xantatului etilic și normal butilic de potasiu pe blendă, galenă și calcopirită. Izotermele de adsorbție ale xantaților precum și curbele lor de adsorbție în condiții variabile ale mediului, permit să se tragă concluzii privitoare la capacitatea de adsorbție a xantaților pe sulfuri, la influența pH-ului asupra acestei adsorbții, precum și la influența pe care o au asupra acțiunii xantaților o serie de reactivi depresanți.

Studierea fenomenelor de adsorbție precum și a posibilității modificării acestora are o importanță deosebită în cercetarea procesului de flotație a minereurilor.

În condiții de laborator se pot folosi mai multe metode de studiu a fenomenelor de adsorbție, metode bazate fie pe stabilirea remanenței în soluția de reactiv de flotație, fie pe determinarea cantității de reactiv adsorbită.

Față de avantajele pe care le prezintă pentru studiul adsorbției la suprafața mineralelor, în comparație cu alte metode [1], [2], [3], în această lucrare s-a folosit metoda radiometrică cu care s-au ridicat izotermele de adsorbție ale xantatului etilic de potasiu și ale xantatului normal butilic de potasiu pe blendă activată și neactivată, galenă și calcopirită precum și curbele de adsorbție ale acestor colectori în condiții variabile ale mediului (pH, concentrații variabile de ioni depresanți etc.). Pe baza acestor curbe s-au tras concluzii privitoare la capacitatea de adsorbție a xantaților pe diferite sulfuri precum și privitoare la influența pH-ului asupra acestei adsorbții. Totodată s-a pus în evidență puternica influență pe care o au asupra acțiunii xantaților o serie de reactivi depresanți.

A. METODA DE CERCETARE ȘI CONDIȚIILE DE LUCRU

In vederea stabilirii atît a izotermelor de adsorbție ale reactivilor de flotație pe minerale, cît și a interacțiunii dintre colectori și suprafața solid-lichid în diferite condiții ale mediului, tehnica radiometrică utilizează în general două metode denumite „metoda coloanei" și „metoda agitării" [4]. Metoda coloanei se bazează pe umectarea mineralelor dispuse într-o coloană prin care trece soluția de colector și pe stabilirea activității soluției atît la intrarea cît și la ieșirea din coloană. In cazul cînd colectorul este marcat cu un izotop care prezintă dificultăți la detectare, metoda se complică și reclamă o serie de operații auxiliare care măresc volumul lucrărilor [5].

Pentru aceste motive s-a aplicat metoda agitării adaptată condițiilor de laborator de care s-a dispus. Această metodă se bazează pe agitarea mineralului în soluția conținînd colectorul marcat și — dacă este cazul — reactiv depresant sau alt adaos, urmată de măsurarea directă a activității suprafeței mineralului.

Experiențele s-au efectuat cu xantații etilic și normal butilic de potasiu obținuți folosind sulfură de carbon marcată la sulf cu izotopul S^{35} și alcoolat de potasiu. Puritatea xantaților obținuți a fost asigurată prin recristalizări verificate spectrofotometric la 3010 Å.

Mineralele utilizate pentru cercetări au fost blenda și galena provenite din mina Herja și calcopirita de la mina Nistru. Mineralele au fost purificate prin spălări repetate, măcinări folosind apă distilată și sortări sub microscop. Rezultatele analizelor mineralogice, fizice și chimice efectuate asupra mineralelor sînt indicate în tabela 1. Suprafețele specifice au fost determinate prin metoda BET.

Tabela 1

Mineral	Pb %	Cu %	Zn %	SiO_2 %	Fe %	S %	Suprafața spec. (cm^2/g)
Blendă	0,50	0,10	49,60	0,70	15,50	33,60	770
Galenă	84,00	0,02	0,50	0,80	0,56	13,90	95
Calcopirită	0,20	33,00	—	6,50	28,90	28,90	291

Deoarece proprietățile adsorbante pentru xantați ale blendei sînt slabe, încercările experimentale au fost efectuate în majoritatea lor pe blendă activată timp de 30 minute într-o soluție de 10^{-2} mol/l sulfat de cupru.

Avînd în vedere că izotopul S^{35} cu care s-au marcat xantații emite radiații beta cu energie mică (0,167 MeV), au fost necesare o serie de restricții privind geometria sistemului de detectare precum și utilizarea unor contori cu ferestre cu grosimea sub 2 mg/cm². Chiar și în aceste condiții, întrucît potrivit relațiilor lui Feather [6] parcursul masic maxim este redus, se impune utilizarea unor activități specifice ridicate reclamate atît de condițiile de lucru cu surse deschise, cît și de necesitatea diluării xantatului la nivelul concentrațiilor mici care sînt utilizate în practica flotației (sub 1 g/l xantat). Activitatea specifică a sulfurii de carbon care a putut fi procurată fiind de 0,5 mCi/g s-au obținut xantați cu o activitate specifică cuprinsă între 0,1—0,2 mCi/g.

Ca aparatură radiometrică de măsurare s-a utilizat instalația de numărare NZQ-615, fabricată în RSC, avînd ca detector un contor tip GMT 30/30 AB — RSC, cu fereastra de 1,48 mg/cm², tensiunea de lucru 1 450 V și fondul de 17 imp/min în castel de plumb.

In toate cercetările efectuate prin metoda agitării, s-a făcut condiționarea unor probe de cîte 1 g mineral, în soluție de apă distilată (100 ml) conținînd colectorul studiat, cu sau fără adaos de reactiv modificator. După decantarea și separarea solidului a urmat măsurarea activității probei de mineral.

B. REZULTATELE CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

Măsurătorile radiometrice au fost precedate de etalonarea sistemului de măsură prin stabilirea vitezei de numărare a detectorului, în funcție de cantitatea de reactiv marcat dozată. In acest sens, pentru fiecare xantat și mineral s-a stabilit o relație liniară (*fig. 1*) între viteza de numărare exprimată în impulsuri/minut (imp/min) și cantitatea de ioni de xantat fixată pe mineral exprimată în milimoli/gram mineral (mM/g).

Deoarece cantitatea de reactiv adsorbită pe mineral se exprimă mai judicios în milimoli/cm² mineral (mM/cm²), în toate reprezentările grafice s-a utilizat această exprimare. Aceasta a fost posibil în urma determinării suprafeței specifice a mineralelor (*tabela 1*).

In primul rînd s-au stabilit izotermele de adsorbție a ionilor de xantat etilic respectiv normal butilic pe blendă activată și calcopirită (*fig. 2*) precum și pe galenă (*fig. 3*).

Aceste izoterme arată că, în toate cazurile, la aceeași concentrație a xantatului și la același pH, cantitatea de xantat normal butilic adsorbită

este mai mare decît aceea de xantat etilic și anume: $2,8\times10^{-7}$ mM/cm² față de $1,1\times10^{-7}$ mM/cm² pentru blendă, $3,4\times10^{-7}$ mM/cm² față de $1,4\times10^{-7}$ mM/cm² pentru calcopirită și 15×10^{-6} mM/cm² față de 8×10^{-6} mM/cm² pentru galenă. Aceste valori sînt atinse la adsorbția maximă a xantaților pe minerale.

Se observă de asemenea că, la același xantat și la aceeași concentrație a lui, galena are o capacitate de adsorbție mi mare, urmată succesiv de calcopirită, blendă activată și blendă neactivată.

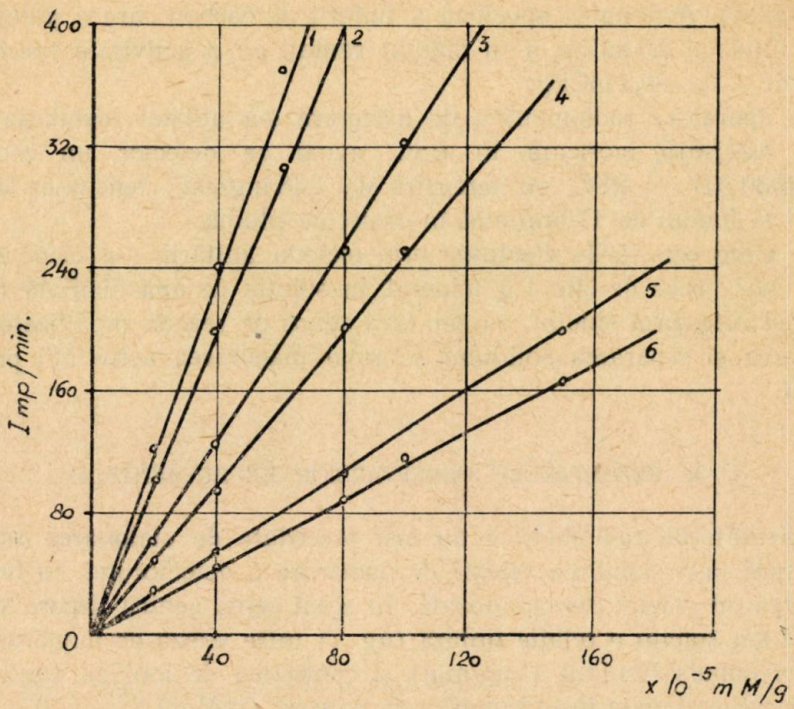


Fig. 1. Graficele de etalonare a cantității de xantat adsorbite în mM/g pe minerale, în funcție de activitatea în impulsuri/minut. (1. xantat etilic-calcopirită; 2. xantat butilic-calcopirită; 3. xantat etilic-blendă activată; 4. xantat butilic-blendă activată; 5. xantat etilic-galenă; 6. xantat butilic-galenă).

Influența valorii pH-ului asupra adsorbției xantatului butilic de către blenda activată, calcopirită și galenă, în condițiile în care concentrația xantatului în soluție este practic aceeași, de 205 mg/l, respectiv 202 mg/l, este reprezentată în *figura 4*, respectiv *figura 5*.

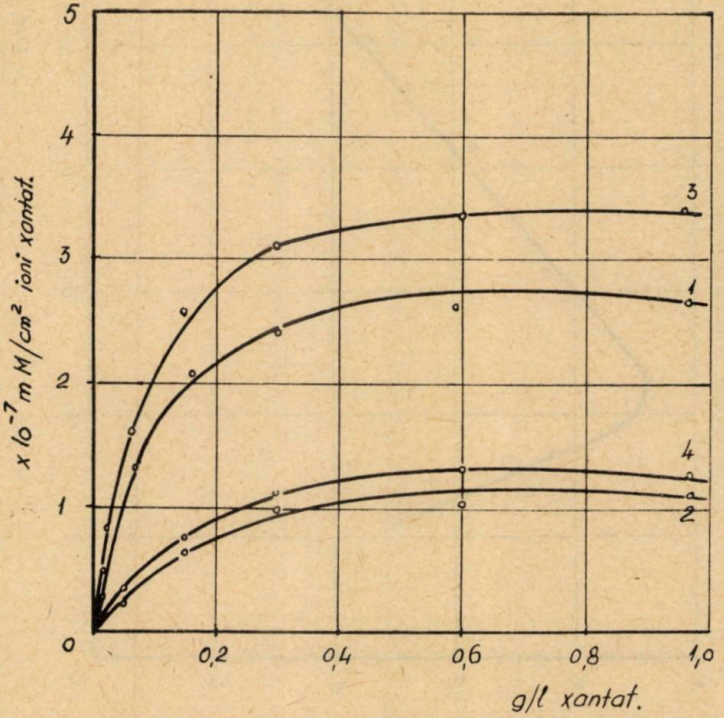


Fig. 2. Izotermele de adsorbție a ionilor de xantați etilic și normal butilic pe blendă activată și calcopirită. (1, xantat butilic-blendă activată; 2, xantat etilic-blendă activată; 3, xantat butilic-calcopirită; 4, xantat etilic-calcopirită).

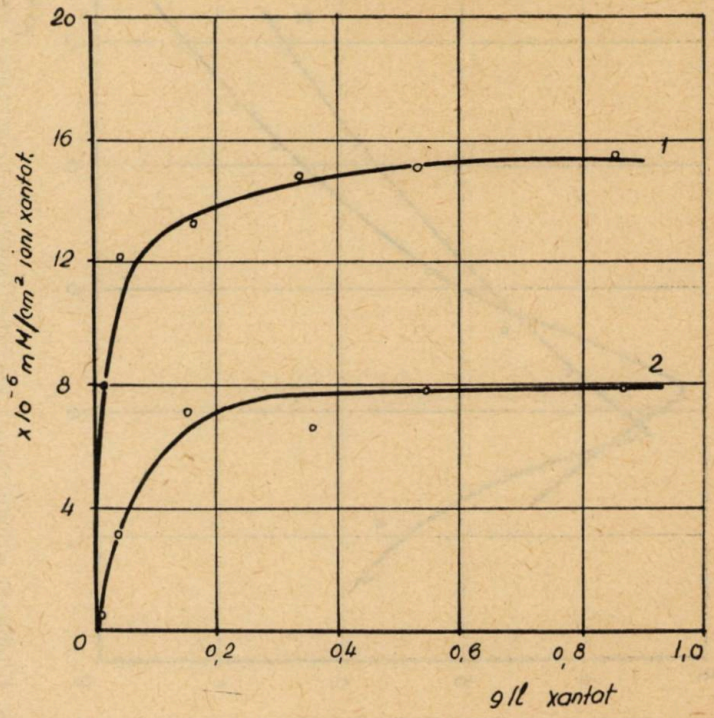


Fig. 3. Izotermele de adsorbție a ionilor de xantați normal butilic (1) și etilic (2) pe galenă.

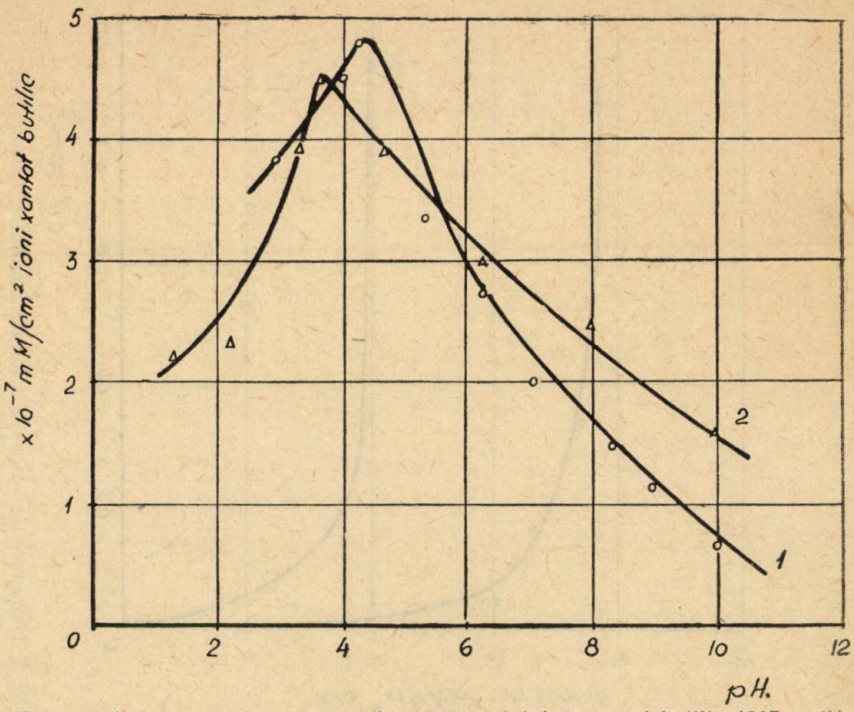


Fig. 4. Influența pH-ului asupra adsorbției xantatului normal butilic (205 mg/l) pe blendă activată (1) și calcopirită (2).

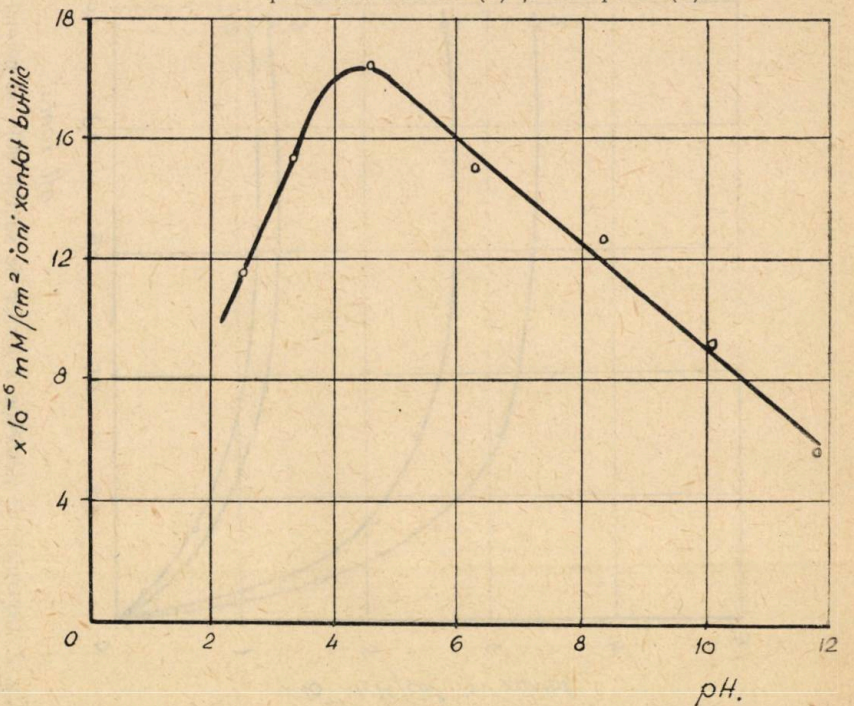


Fig. 5. Influența pH-ului asupra adsorbției xanatatului normal butilic (202 mg/l) pe galenă.

Alura acestor curbe arată existența unui maxim de adsorbție corespunzător unui pH=4—5. În toate cazurile ionii de hidroxid au un rol depresant și concurează cu ionii de colector în adsorbția acestora pe suprafața sulfurilor. Scăderea adsorbției xantatului cu creșterea alcalinității este practic liniară, așa cum a observat Mitrofanov [7] în cazul adsorbției dietilditiofosfaților tot pe suprafața sulfurilor.

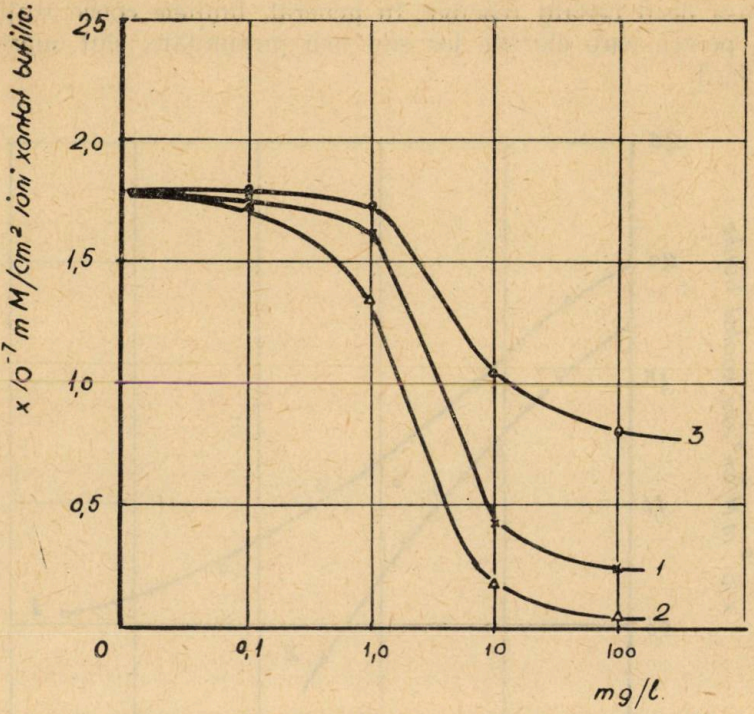


Fig. 6. Acțiunea sulfurii de sodiu (1), a cianurii de potasiu (2) și a sulfitului de sodiu (3) asupra adsorbției xantatului normal butilic (205 mg/l) pe blendă activată.

Scăderea adsorbției xantatului, care se manifestă pentru valorile mici ale pH, se explică prin cele două procese care au loc în mediu acid : adsorbția pe de o parte și descompunerea xantatului pe de altă parte. Este de remarcat că galena este mai puțin afectată decît blenda și calcopirita de creșterea pH, iar pH critic al galenei este mai ridicat decît al celorlalte sulfuri.

Acțiunea unor reactivi depresanți asupra blendei activate a fost studiată într-un domeniu larg al concentrației depresanților, așa cum se vede

în *figura 6*. Ca depresanți pentru blendă s-au studiat sulfura de sodiu (*1*) cianura de potasiu (*2*) și sulfitul de sodiu (*3*). Dintre aceștia, sulfura de sodiu are o acțiune depresantă importantă la o concentrație în domeniul 1—10 mg/l. Cianura de sodiu are acțiunea depresantă cea mai accentuată pentru blendă, atingîndu-se o limită inferioară de $0{,}2\times10^{-7}$ mM/cm² ioni xantat la o concentrație de 10 mg/l a cianurii. Această limită inferioară nu este atinsă de ceilalți depresanți. Sulfitul de sodiu are o acțiune depresantă mai redusă decît ceilalți reactivi. În general, limitele concentrației depresanților, pentru care efectele lor sînt mai pronunțate, sînt cuprinse între 0,1—10 mg/l.

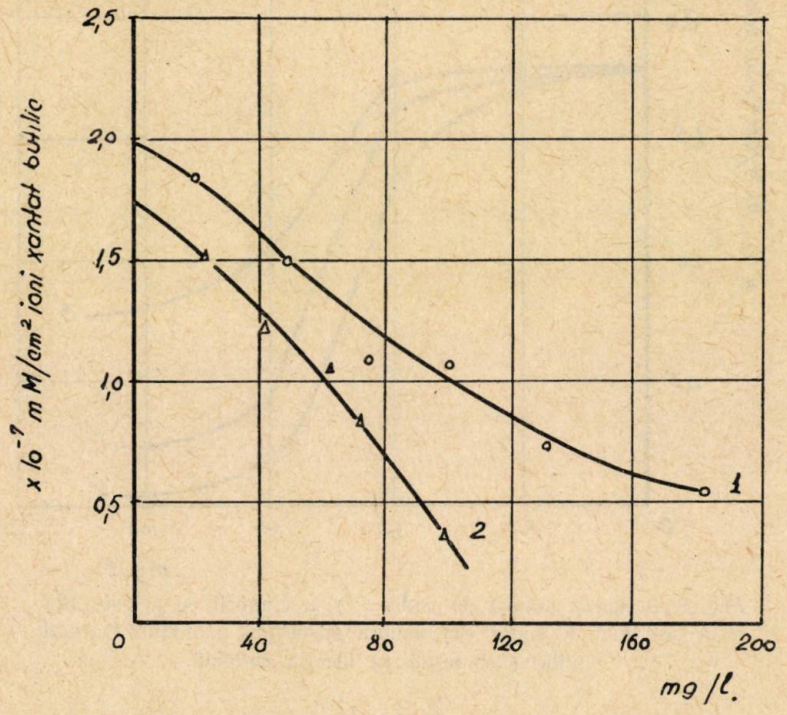


Fig. 7. Acțiunea sulfurii de sodiu (1) și a cianurii de potasiu (2) asupra adsorbției xantatului normal butilic (157 mg/l) pe calcopirită.

Acțiunea depresantă a sulfurii de sodiu (*1*) și a cianurii de potasiu (*2*) asupra adsorbției xantatului normal butilic pe calcopirită (*fig. 7*) a fost studiată într-un domeniu al concentrațiilor cuprins între 0—200 mg/l, constatîndu-se că sulfura de sodiu are o acțiune mai redusă comparativ cu cianura. Sulfura de sodiu reduce adsorbția xantatului de circa patru

ori, de la $2{,}0\times10^{-7}$ mM/cm² la $0{,}5\times10^{-7}$ mM/cm² la o concentrație de 180 mg/l, pe cînd aceeași reducere se obține în cazul cianurii la o concentrație a acesteia de 90 mg/l.

Constatări asemănătoare privind acțiunea depresanților se fac și în cazul galenei (*fig. 8*) în care sulfura de sodiu (*1*), respectiv bicromatul de

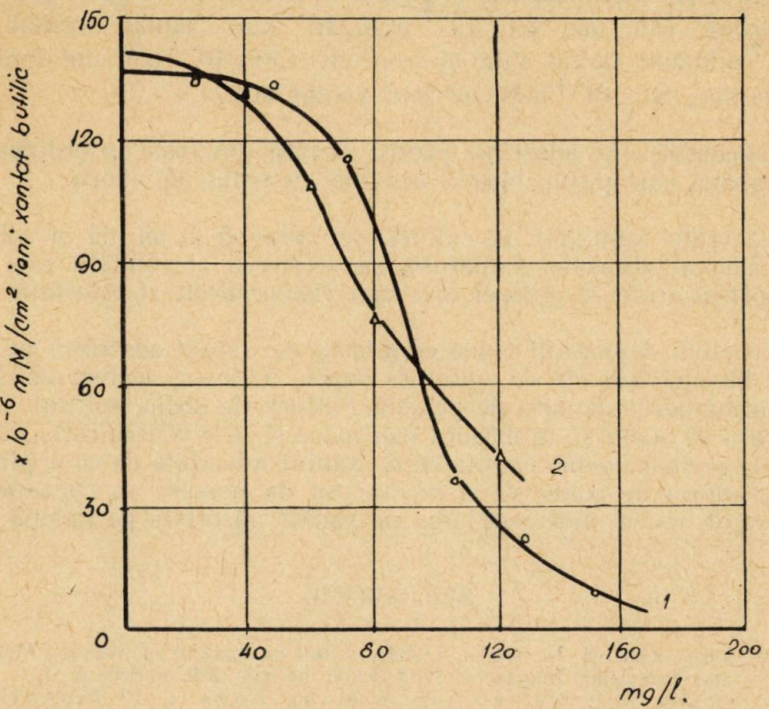


Fig. 8. Acțiunea sulfurii de sodiu (1) și a bicromatului de potasiu (2) asupra adsorbției xantatului normal butilic (100 mg/l) pe galenă.

potasiu (*2*) frînează adsorbția xantatului normal butilic. Atît sulfura de sodiu cît și bicromatul de potasiu au acțiune puternic depresantă asupra galenei care se manifestă la concentrații cuprinse între 40 și 150 mg/l.

CONCLUZII

Cercetările radiometrice efectuate privitor la adsorbția xantatului etilic și normal butilic de potasiu pe blendă activată cu sulfat de cupru, galenă și calcopirită în condiții diferite ale mediului, atît în ceea ce privește valoarea pH-ului cît și existența unor reactivi modificatori, au condus la rezultatele următoare.

1. Capacitatea de adsorbție pe suprafața sulfurilor a xantaților, cercetați în condiții identice de concentrație și pH, este sensibil mai mare în cazul xantatului butilic decît în cazul xantatului etilic. Astfel pentru blenda activată la un pH de 5,8, capacitatea maximă de adsorbție este $2{,}8\times10^{-7}$ mM/cm² ioni xantat normal butilic și $1{,}1\times10^{-7}$ mM/cm² ioni xantat etilic ; pentru calcopirită și galenă la același pH capacitatea maximă de adsorbție este de $3{,}4\times10^{-7}$ mM/cm² ioni xantat normal butilic, $1{,}4\times10^{-7}$ mM/cm² xantat etilic și respectiv 150×10^{-7} mM/cm² ioni xantat normal butilic, 80×10^{-7} mM/cm² ioni xantat etilic.

2. Capacitatea de adsorbție pentru xantați descrește în ordinea următoare : galena, calcopirita, blenda activată cu sulfat de cupru.

3. Adsorbția xantaților pe sulfuri este maximă la un pH al soluției de 4—5. Scăderea adsorbției xantatului cu creșterea alcalinității este practic liniară. pH-ul critic al galenei este mai ridicat decît al celorlalte sulfuri.

4. Reactivii depresanți reduc cantitatea de xantat adsorbită pe sulfuri. În cazul blendei activate cu sulfat de cupru, acțiunea depresantă scade în ordinea următoare : cianura de potasiu, sulfura de sodiu, sulfitul de sodiu.

Sulfura de sodiu și, în măsură mai mare și la o concentrație mai mică, cianura de potasiu, reduc cantitatea de xantat adsorbită de calcopirită.

Atît sulfura de sodiu cît și bicromatul de potasiu, în concentrații de 40—150 mg/l, reduc mult cantitatea de xantat adsorbită pe galenă.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Pomianovski, și N. Leja, (1964), American Institut of Mining. Metallurgical and Petroleum Engineers. *Transaction volume* **229**, march, p. 1.
2. I. N. Plaksin, S. P. Zaițeva, G. A. Masnikova, V. F. Tiurnikova, și G. N. Hajinskaia, (1963), *Primenenie radioaktivnih izotopov dlia issledovaniia protessov flotații*. Izd. Akad. Nauk. S.S.S.R. Moskva.
3. I. N. Plaksin, (1957), *Freiberger Forschungshefte*, A. **59**, p. 5—44.
4. A. M. Gaudin, și I. S. Carr, (1956), *Trans. AIME Min. Eng.*, January, p. 63.
5. P. Ilie, I. Sinkó, și I. Pop, (1968), Contribuții la radiometria izotopului S^{35}. *Studii și cercetări de metalurgie*. **13**, *2*.
6. E. Gaspar, și D. Șerban, (1964), *Elemente de protecție în tehnica nucleară*. Ed. tehnică — București, p. 25.
7. S. I. Mitrofanov, și V. G. Kusnikova, (1957), *International Mineral Dressing Congress*, Stockholm.

Lucrare primită la 15 martie 1969

STUDIU ASUPRA AUTODIFUZIEI STANIULUI ÎN ALIAJUL LICHID In+48% Sn, LA TEMPERATURI PREMERGĂTOARE SOLIDIFICĂRII

MARIA PETRESCU

Institutul politehnic, București

S-a studiat autodifuzia staniului în aliajul eutectic In—Sn lichid, preparat din metale rafinate zonar, de la punctul de topire pînă la o supraîncălzire a topiturii cu 120 °C. Determinările au fost făcute prin metoda capilar-rezervor într-un aparat de difuzie cu mers continuu. Pentru calcularea coeficienților de difuzie s-a folosit o tabelare numerică pentru ecuația integrată a celei de-a doua legi a lui Fick. Din prelucrarea statistică a datelor experimentale s-a obținut următoarea dependență cu temperatura pentru coeficientul de autodifuzie al staniului: $D=21{,}8 \cdot 10^{-5} \exp.(-2 \cdot 184/RT)$ cm²/s. Datele experimentale sînt discutate în termenii diferitelor modele teoretice pentru mecanismul difuziei în stare lichidă. Se discută implicațiile transportului difuziv în stare lichidă în procesul cristalizării eutectice.

Utilizarea metalelor și aliajelor în stare lichidă într-o serie de aplicații moderne, în magnetohidrodinamică, la pilele cu combustibil pentru producerea curentului electric și în special ca agenți de transfer termic în reactorii nucleari energetici, a dat un nou impuls preocupării mai vechi a metalurgilor de a înțelege topiturile metalice. Astfel, în ultimul deceniu au fost făcute intense eforturi pentru determinarea caracteristicilor fizice și structurale ale lichidelor metalice [1].

Dintre numeroasele proprietăți ale metalelor lichide, proprietățile de transport atomic sînt foarte atractive pentru metalurgiști, întrucît ele sînt direct implicate în majoritatea proceselor metalurgice (extragere, rafinare și elaborare a aliajelor). Deși transportul difuziv și cel convectiv au loc de obicei simultan în topitură, la reacțiile în mediu eterogen difuzia devine preponderentă, întrucît în vecinătatea limitelor de fază convecția este puternic micșorată. O reacție eterogenă frecvent întîlnită la formarea aliajelor este cristalizarea eutectică. Marile diferențe între compoziția topiturii și compozițiile cristalelor din structura polifazică formată prin solidificare necesită importante procese de difuzie în faza lichidă, în cursul solidificării

topiturii eutectice ; difuzia laterală în lichid, în fața frontului de cristalizare, este o cerință esențială pentru ca procesul de solidificare eutectică să progreseze.

Este un fapt bine cunoscut că teoria solidificării aliajelor monofazice s-a bucurat de frumoase succese în ultimele decenii, conducînd la preziceri cantitative asupra efectului condițiilor de creștere în procesul de solidificare, fie pentru un metal pur, fie pentru un aliaj binar monofazic ; în felul acesta s-a introdus multă ordine în imensul material experimental din acest domeniu.

Abordarea teoretică a problemei mai complexe a solidificării polifazice a fost întreprinsă în ultima decadă de W. A. Tiller [2] care a continuat lucrările de pionierat din acest domeniu ale lui E. Scheil [3], [4]. În teoria cristalizării eutectice a lui Tiller, aspectele morfologice variate ale structurilor eutectice sînt deduse în cadrul unei teorii unitare pornind de la morfologia lamelară. Rezolvînd simultan ecuațiile regimului termic în sistem, ecuațiile proceselor de difuzie în topitură și ecuațiile pentru forma interfeței, în condițiile menținerii unui front de cristalizare comun, se obține o expresie teoretică în care lățimea lamelară λ este direct dependentă de viteza de solidificare R, conform ecuației (1), (*fig. 1*).

$$\lambda = AR^{-1/2}. \tag{1}$$

Această dependență a lățimii lamelare de viteza de creștere a fost confirmată experimental pentru un număr de eutectice lamelare solidificate în condiții controlate [5], [6].

Expresia teoretică pentru constanta A din ecuația (1) se obține impunînd un criteriu de stabilitate. Într-o examinare amănunțită a problemei, Tiller [7] ajunge la concluzia că minimalizarea subrăcirii interfeței lichid-

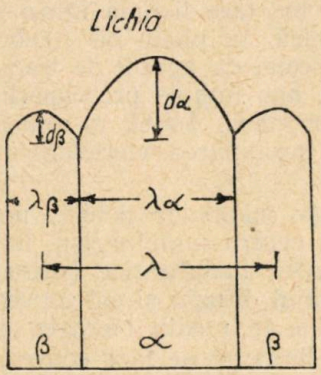


Fig. 1. Interfața lichid-solid în cursul creșterii unui eutectic lamelar.

solid oferă în acest caz un criteriu de mai largă aplicabilitate decît principiul „vitezei minime de producere a entropiei" utilizat de J. S. Kirkaldy în procesele de transformare de fază în stare solidă. Constanta A astfel

dedusă depinde de o serie de caracteristici ale sistemului conform expresiei (2):

$$A = \left[\frac{8 \cdot \gamma_{\alpha\beta} \cdot T_E \, (1/m_\alpha - 1/m_\beta) \cdot D_B}{\mu \cdot \theta \cdot \Delta H \, (1 - k_\alpha) \, C_E}\right]^{1/2} \qquad (2)$$

unde:

T_E este temperatura eutectică,
C_E — concentrația eutectică,
m_α, m_β — pantele curbelor lichidus pentru faza α, respectiv β,
ΔH — căldura latentă de topire pe unitatea de volum,
k_α — coeficientul de distribuție al atomilor B în faza α,
μ — factor de formă care include efectul distanței de avans între vîrfurile lamelelor asupra difuziei laterale în faza lichidă.
θ — o constantă $(0{,}5 < \theta < 0{,}8)$,
D_B — coeficientul de difuzie al atomilor B în faza lichidă,
$\gamma_{\alpha\beta}$ — energia interfacială între fazele α și β.

Din ecuațiile (1) și (2) se poate vedea că finețea structurii scade pe măsură ce crește energia interfacială și pe măsură ce difuzia în lichid devine mai activă. Dar pentru ambele caracteristici există un deficit de date experimentale pentru sistemele eutectice. În prezent nu există după cunoștințele autorului valori ale energiei interfaciale pentru sistemele eutectice care să fi fost obținute calorimetric sau prin vreo metodă directă. S-au făcut mai multe estimări ale acestei mărimi [5], [8], [9] făcînd uz de relațiile observate între distanța interlamelară și viteza de creștere (ecuațiile 1 și 2). Dar procedînd astfel sînt necesare informații asupra coeficienților de difuzie în aliajele eutectice lichide și aici din nou se simte nevoia de date experimentale.

În prezent difuzia în metale și aliaje lichide este cu mult mai puțin bine studiată decît difuzia în stare solidă, întrucît determinările experimentale sînt mai dificil de realizat și reproductibilitatea datelor mai puțin bună. Coeficienții de difuzie au fost determinați pînă în prezent numai pentru zece metale pure în stare lichidă [10], [11]. Aliajele lichide în care s-au studiat difuzivitățile de asemenea nu sînt prea numeroase [1]. Sistemele pentru care s-a studiat variația coeficientului de difuzie cu compoziția în stare lichidă [12]—[17], au arătat că această variație nu este nici neglijabilă nici simplă; aceasta exclude posibilitatea de a calcula coeficientul de difuzie într-un anumit aliaj numai din difuzivitățile componenților. Printre aceste lucrări există și unele în care s-au făcut determinări și la compoziția eutectică, dar de obicei aceste determinări sînt făcute pe topituri supraîncălzite cu zeci și sute de grade peste punctul eutectic.

O corelație observată de Haworth și Whelan [18] între coeficienții de activitate termodinamică ai componenților în topitura eutectică și tipul de

microstructură adoptat de eutecticul solid, susține ideea unei influențe a fenomenelor de difuzie în topitură asupra cristalizării eutectice și deci a necesității datelor experimentale despre coeficienții de difuzie în topiturile eutectice la temperaturi în vecinătatea punctului eutectic. Într-adevăr, topiturile eutectice care manifestă deviații pozitive de la idealitate solidifică cu o structură lamelară uniformă, în timp ce lichidele eutectice care manifestă deviație nulă sau negativă de la idealitate solidifică, chiar în condiții de creștere staționară, cu o interfață solid-lichid neplanară, dînd naștere la structuri eutectice „neuniforme". S-a arătat mai înainte că subrăcirea sub temperatura eutectică a interfeței solid-lichid joacă un rol important în solidificarea polifazică ; această subrăcire ΔT constă din trei termeni :

$$\Delta T=\Delta T_D+\Delta T_C+\Delta T_K \tag{3}$$

unde :

ΔT_D este subrăcirea datorită acumulării unuia din elemente în fața unei lamele în faza lichidă, și este invers proporțional cu D, coeficientul de difuzie din topitură,

ΔT_C ia în considerare variația temperaturii de echilibru între faza solidă și lichidul adiacent, cu raza de curbură a interfeței lichid-solid,

ΔT_K este subrăcirea asociată cu procesul cinetic de creștere a fazei solide din lichid.

Întrucît acest ultim termen ΔT_K este considerat a fi neglijabil, legătura între activitatea termodinamică în topitură și microstructura eutecticului solid poate fi atribuită fie unei corelații activitate — difuzie care să influențeze procesul de cristalizare prin intermediul termenului ΔT_D, fie unei corelații între activitate și raza de curbură a interfeței care să influențeze procesul de cristalizare prin intermediului termenului ΔT_C. O analiză făcută de Haworth și Whelan [18] a ecuației Gibbs-Thomson, duce la concluzia că ΔT_C nu poate fi puternic dependent de valorile coeficienților de activitate în faza lichidă. În contrast cu aceasta, influența activității termodinamice în topitură asupra procesului de cristalizare eutectică prin intermediul subrăcirii dependente de difuzie ΔT_D este mai plauzibilă, întrucît o relație între activitatea termodinamică și viteza de difuzie în topitură a fost observată [19], [20].

Scopul prezentului articol a fost de a determina coeficienții de autodifuzie ai staniului în topitura eutectică indiu-staniu într-un interval de temperaturi incluzînd domeniul de presolidificare, pentru a fi utilizați în legătură cu problema solidificării. Determinările au fost făcute între 239 și 119 °C.

Într-un articol precedent [21] am studiat autodifuzia indiului în topitura eutectică indiu-staniu, în același interval de temperatură ; în scop de

comparație unele dintre aceste rezultate vor fi prezentate aici în legătură cu rezultatele autodifuziei staniului.

Eutecticul In-Sn are un raport al fracțiilor de volum mare (compoziția eutectică la 47,2% atomice Sn — vezi diagrama de echilibru din *fig. 2* reprodusă după Hansen și Anderko [22]). După cum au prezis Hunt

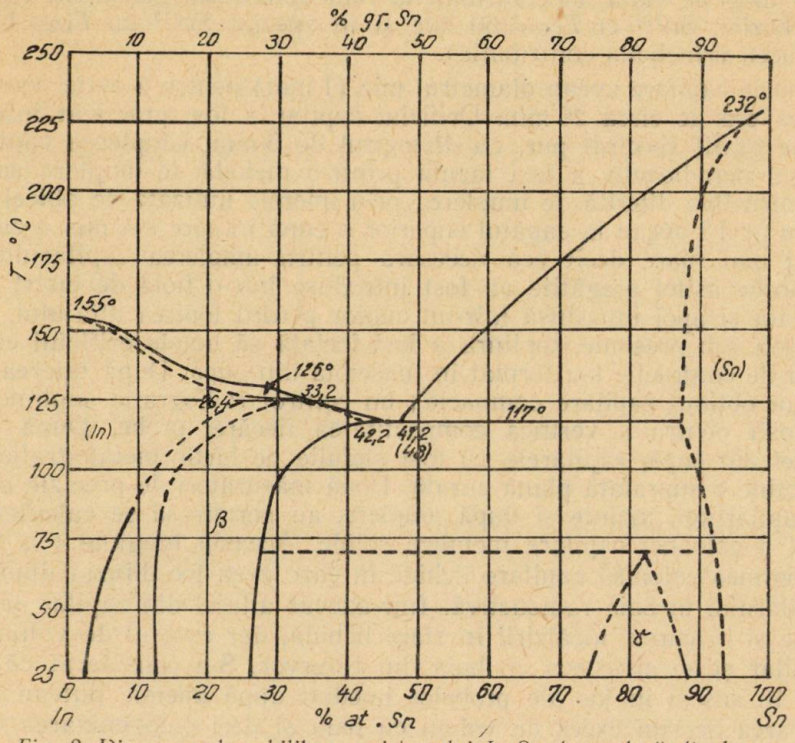


Fig. 2. Diagrama de echilibru a sistemului In-Sn (reprodusă din lucrarea [22]).

și Jackson [23] aliajul eutectic din sistemul In-Sn are o structură lamelară; lucrul acesta a fost de curînd confirmat expermiental de Kerr și Winegard [24] printr-un studiu de solidificare unidirecțională.

METODA EXPERIMENTALĂ

Metoda utilizată pentru determinările coeficienților de autodifuzie a fost metoda capilar-rezervor a lui Anderson și Saddington [25]. Baia din rezervor avea aceeași compoziție cu probele capilare, însă o parte din staniu era marcat radioactiv. Staniul radioactiv a fost obținut printr-o reacție

(n, γ) într-un reactor nuclear. Compoziția izotopică a staniului iradiat a fost complexă. O perioadă de șase luni de depozitare a staniului iradiat, înainte de utilizarea sa pentru prepararea băii, a fost suficientă pentru a aduce la un nivel neglijabil radioactivitatea izotopilor cu viață scurtă Sn^{117} ($T_{1/2}$=14 zile) și Sn^{125} ($T_{1/2}$=10 zile). În felul acesta numai izotopii cu timp lung de viață au contribuit la radioactivitatea măsurată (Sn^{119} cu $T_{1/2}$=250 zile, Sn^{121} cu $T_{1/2}$=360 zile și în special Sn^{113} cu $T_{1/2}$=118 zile care aducea principala contribuție).

Probele capilare aveau diametrul mic (1 mm) pentru a evita convecția; lungimea era de circa 20 mm. Orificiul capilar a fost practicat într-o baghetă de grafit spectral pur, cu diametrul de 5 mm. Umplerea capilarelor cu aliajul neradioactiv a fost făcută printr-o metodă de umplere sub presiune, întrucîtva diferită de umplerea prin imersie utilizată de obicei. Capilarele de grafit aveau la capătul superior o cupă în care s-a pus o cantitate de aliaj mai mare decît cea necesară pentru umplerea capilarului. Mai multe probe astfel pregătite au fost introduse într-o fiolă de cuarț care a fost vidată și apoi introdusă într-un cuptor pentru topirea aliajului. Trimițînd argon sub presiune, topitura a fost forțată să umple orificiul capilar; retasura de contracție s-a format în maselota din cupă. După tăierea maselotei s-au obținut capilare compacte; un control radiografic suplimentar a fost folosit pentru a verifica compactitatea fiecărei probe. După tăierea maselotei din cupă, capilarele au fost șlefuite pe hîrtie metalografică pentru a obține o suprafață plană curată. Două măsurători de precizie ale lungimii capilarului, înainte și după umplere, au permis să se calculeze lungimea l a coloanei capilare metalice solide. Această lungime l a fost de fapt lungimea coloanei capilare lichide în care avea loc difuzia după imersia capilarului în baia radioactivă. Într-adevăr aliajul din capilar se dilata la topire și în cursul încălzirii în stare lichidă, dar excesul de volum ieșea din capilar și se amesteca cu baia din rezervor. S-a considerat că cîteva mișcări în sus și în jos ale probelor imediat după imersie puteau facilita amestecarea acestui exces de volum cu baia și deci omogenizarea compoziției băii în vecinătatea interfeței baie-capilar.

Deoarece impuritățile în lichid modifică condițiile de creștere și deci caracteristicile morfologice ale eutecticelor solidificate, s-au folosit metale rafinate zonar pentru prepararea atît a aliajului din rezervor cît și a celui din capilare, în așa fel încît valorile coeficienților de difuzie obținuți să fie reprezentative pentru starea ideală a unui aliaj pur. Pentru a asigura în mod riguros compoziția eutectică precisă pentru aliajul din capilare, acest material a fost topit zonar suplimentar după elaborare și omogenizare; în felul acesta orice urmă de cristale pro-eutectice era eliminată. Pentru a asigura o zonă topită îngustă și netă, în locul unui cuptor s-a folosit pentru încălzire o baghetă de CSi așezată perpendicular pe axa lingoului și deplasîndu-se de-a lungul acesteia (lingoul se afla într-o fiolă de Pyrex sub atmosferă de argon purificat).

Difuziile s-au făcut de asemenea în atmosferă de argon purificat. La fiecare difuzie participau două probe capilare. Capilarele erau scufundate în baie cu capătul deschis în sus. Dispozitivul de imersie a probelor în baia lichidă este prezentat în figura 3.

Aparatul de difuzie utilizat a fost descris într-o lucrare anterioară [21]. Caracteristica acestuia era posibilitatea de a scufunda probele în baie și de a le schimba fără a fi necesară solidificarea băii. Constanța temperaturii în timpul difuziei a fost asigurată prin termostatare în mediu lichid.

CALCULUL COEFICIENȚILOR DE DIFUZIE

Coeficienții de difuzie au fost calculați din a doua ecuație a lui Fick integrată pentru condițiile inițiale și la limită ale sistemului ($c=0$ pentru $0<x<l$ cînd $t=0$: $c=c_0$ pentru $x<0$, pentru $t \geqslant 0$).

Ecuațiile integrate sînt:

$$c/c_0 = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\eta=\infty} \frac{1}{2\nu+1} \sin \frac{(2\nu+1)\pi}{2} \frac{x}{l} \exp. \left[-2\nu+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2} \right] \quad (4)$$

și

$$\bar{c}/c_0 = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} \exp. \left[-2\nu+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2} \right] \quad (5)$$

unde:

- l este lungimea coloanei capilare, cm,
- t — timpul de difuzie, sec,
- D — coeficientul de autodifuzie al componentului marcat radioactiv, cm²/sec,
- c_0 — radioacticitatea specifică a băii din rezervor, p/min., g,
- c — radioactivitatea specifică într-un punct al capilarului situat la distanța x de interfața capilar-baie, după timpul de difuzie t, p/min. g,
- $\bar{c}$ — valoarea medie a radioactivității capilarului, mediată pe întreaga lungime l a coloanei capilare, p/min. g.

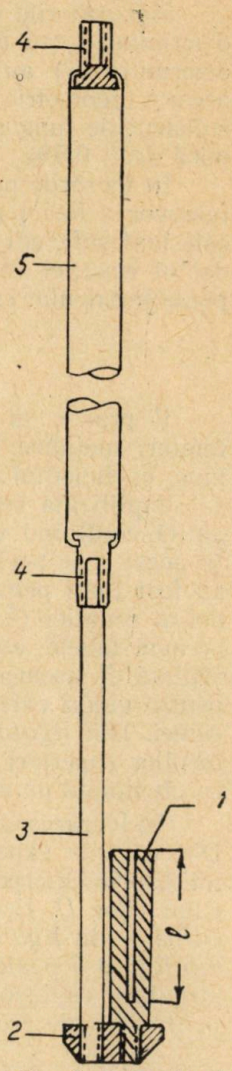


Fig. 3. Dispozitivul de imersie a capilarelor în baia radioactivă:
1 — capilar, 2 — pastilă de grafit, 3 — tijă de grafit, 4 — piese de legătură din oțel inoxidabil, 5 — tijă de cuarț.

Măsurătorile de radioactivitate ale capilarelor după difuzie (pentru a determina c sau $\bar{c}$) și ale probelor de referință extrase din baie (pentru a determina c_0) au fost făcute cu un contor Geiger-Müller. S-a respectat aceeași geometrie în toate măsurătorile. Timpul de măsurare a fost luat suficient de lung pentru a asigura o abatere standard a măsurătorilor, mai mică decît 0,5%.

În lucrările pe soluții apoase sau organice, pentru care metoda capilar-rezervor a fost pusă la punct în articolul original [25] timpul de difuzie t este luat suficient de lung încît numai primul termen al sumei din membrul doi al ecuației (5) este necesar. În felul acesta coeficientul de difuzie D poate fi calculat explicit din ecuația (5) conform expresiei

$$D=\frac{4}{\pi^2}\frac{l^2}{t}\ln\left(\frac{8}{\pi^2}\frac{1}{1-\bar{c}/c_0}\right). \tag{6}$$

E practic să nu prelungim prea mult timpul de difuzie la lucrul pe topituri metalice. În această situație, cînd timpul de difuzie nu este prea lung, coeficientul de difuzie trebuie calculat din ecuația (5) și nu din forma sa simplificată (ecuația 6). Pentru a facilita calculele, o tabelă a fost pregătită conținînd valorile $\bar{c}/c_0$ pentru diferite valori ale variabilei $\theta=Dt/l^2$. În acest scop s-a folosit un calculator electronic, așa încît suficienți termeni au fost luați pentru a asigura convergența completă a seriei din membrul doi al ecuației (5). Reprezentarea grafică $\bar{c}/c_0=f(\theta)$ bazată pe valorile din această tabelă, este prezentată în *figura 4* (curba I). În *figura 4* este prezentată de asemenea și reprezentarea grafică a ecuației (5) — curba II — pentru valori calculate la luarea în considerare numai a primului termen al sumei. Din *figura 4* se poate vedea că pentru valori $\theta<0{,}2$ neglijarea termenilor superiori din ecuația (5) introduce erori care sînt cu atît mai mari, cu cît timpul de difuzie este mai mic.

În lucrarea de față timpul de difuzie a fost luat în toate cazurile $t=2$ ore. Din valorile experimentale $\bar{c}/c_0$ s-au calculat valorile corespunzătoare ale lui θ, prin interpolare în tabelarea numerică a ecuației (5); din θ s-a calculat ușor D. Pentru a deduce θ din $\bar{c}/c_0$, se poate folosi de asemenea și curba 1 din *figura 4*, prezentată la o scară mai mare în *figura 5*. Graficul din *figura 5* poate fi folosit de asemenea (scara de sus) în varianta metodei „capilare radioactiv — baie neradioactivă" în care caz ecuația integrată pentru difuzie are forma:

$$\frac{\bar{c}-c_b}{c_i-c_b}=\frac{8}{\pi^2}\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty}\frac{1}{(2\nu+1)^2}\exp.\left[-(2\nu+1)^2\frac{\pi^3}{4}\frac{Dt}{l^2}\right] \tag{7}$$

unde:

c_i este radioactivitatea inițială a capilarului;
$\bar{c}$ = radioactivitatea medie a capilarului după difuzie;
c_b = radioactivitatea specifică a băii (neschimbată în cursul duratei unei difuzii).

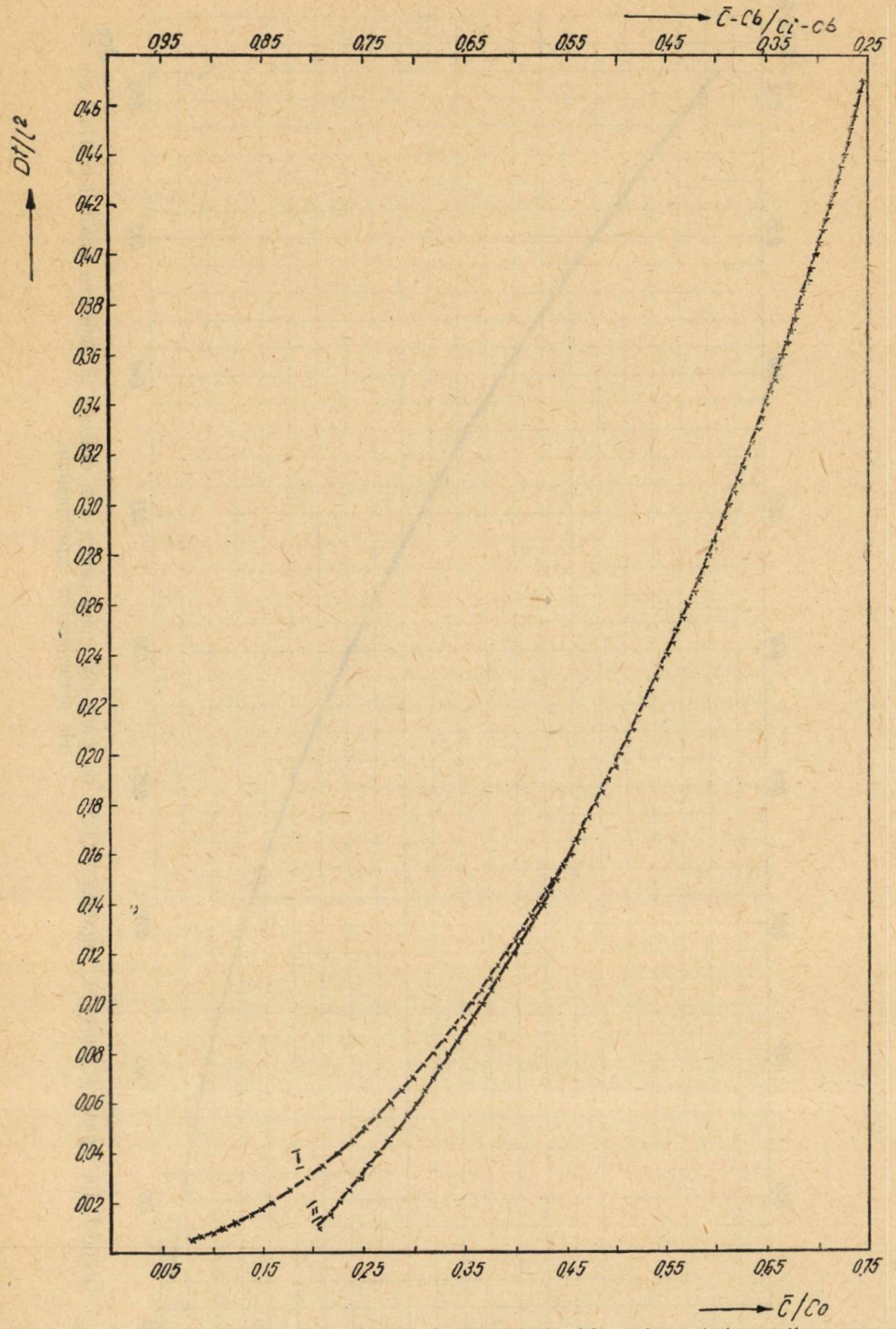


Fig. 4. Reprezentarea grafică a ecuației coeficientului de difuzie în metoda capilar-rezervor (măsurători pe probe întregi) :

— scara de jos pentru difuzia din baie în capilar (ec. 5), — scara de sus pentru difuzia din capilar în baie (ec. 7), — curba I calculată pentru convergența completă a seriei din ecuația coeficientului, de difuzie, — curba II calculată numai cu primul termen al sumei din ecuația coeficientului de difuzie.

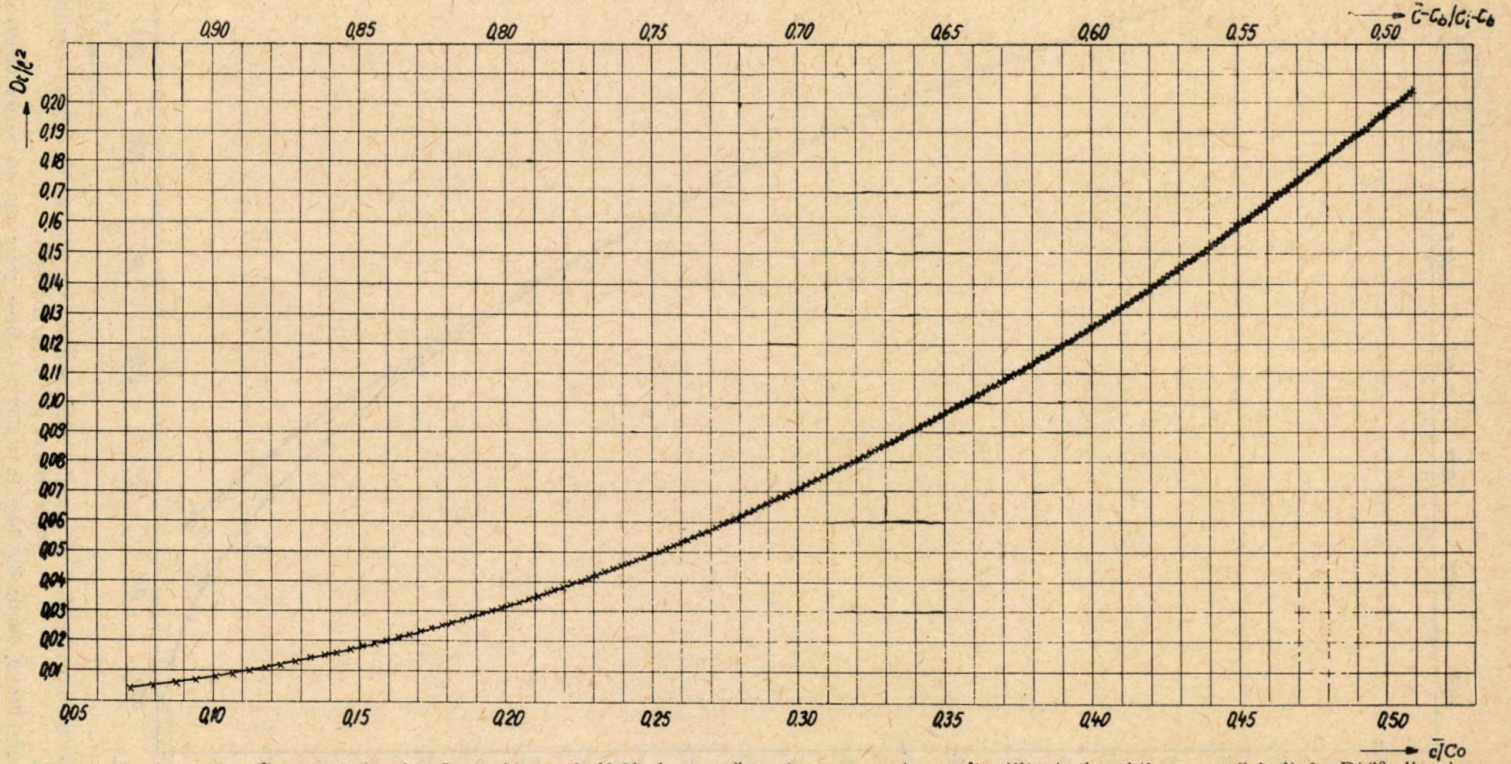


Fig. 5. Graficul din *figura 4* (curba I, regiunea $\theta<0{,}2$) la scară mai mare pentru a fi utilizate la obținerea mărimii $\theta=Dt/l^2$ din datele măsurătorilor experimentale.

Unele cerințe experimentale se impun, legate de respectarea condițiilor la limită presupuse la integrarea ecuației de difuzie. Principala problemă este menținerea constanței radioactivității băii la interfața capilar-rezervor, în cursul duratei unei difuzii. Unii autori [16], [20], [26] se bazează numai pe convecția termică pentru omogenizarea băii; alții recomandă agitarea băii pentru menținerea condiției la limită [15], [27]. Dezavantajul agitării este posibilitatea de a provoca convecție în interiorul tubului capilar, ceea ce poate produce deviații în celălalt sens. Pentru a evita problema îndeplinirii condiției la limită, Gergely și Lengyel [28] modifică condițiile de integrare, pentru a lua în considerare distribuția concentrației în zona emisferică a băii în imediata vecinătate a capătului deschis al capilarului. În afară de aceasta, o eroare de „imersie", care conduce la valori supraestimate pentru D, apare, dacă la scufundarea capilarului în baie ceva material din capilar este smuls mecanic. Această eroare poate fi compensată într-o anumită măsură dacă la capătul deschis al capilarului există o mică picătură lichidă înaintea imersiei. Acesta a fost totdeauna cazul în experiențele prezente datorită sistemului special de umplere a capilarului. Nu s-a folosit agitarea băii în timpul difuziei.

Pentru calcularea coeficientului de difuzie se poate folosi ecuația (4), dacă se fac o serie de măsurători de radioactivitate în diferite puncte ale axei capilarului, la diferite distanțe x de interfața capilar-baie. Lucrul acesta poate fi făcut fie secționînd capilarul de-a lungul axei x și măsurînd separat radioactivitatea fiecărui fragment, fie măsurînd radioactivitatea în diferite puncte ale axei capilarului, printr-o fantă care se deplasează. Pentru a deduce coeficientul de difuzie din asemenea măsurători, valorile numerice ale funcției din ecuația (4) au fost calculate cu ajutorul unui calculator electronic, sub forma unei serii de tabele (au fost luați suficienți termeni în suma din membrul doi al ecuației (4) pentru a avea convergența completă a seriei). Fiecare tabelă cuprindea valorile c/c_0 pentru diferite valori $\delta = \frac{x}{l}$ lui θ au fost suficient de apropiate (din 0,001 în 0,001) pentru a avea o bună precizie.

Această metodă de obținere a coeficienților de difuzie am aplicat-o la studierea autodifuziei indiului în aceeași topitură [21]. În *figura 6* sînt prepentru un anumit $\theta(=Dt/l^2)$. Deci valorile din fiecare tabelă reprezentau o zentate curbele de penetrație experimentale pe care le-am obținut prin metoda secționării pentru autodifuzia indiului, în topitura eutectică In-Sn la 222 °C. O histogramă a coeficientului de difuzie calculat pentru fiecare probă din măsurătorile tuturor fragmentelor, prin interpolare în tabele, este prezentată alături de fiecare curbă de penetrație; valoarea medie a coeficientului de difuzie calculat din regiunea orizontală a histogramei concordă cu valoarea obținută prin măsurătoare pe proba integrală (ecuația 5).

Se poate sugera și un alt mod de utilizare a valorilor tabelate ale ecuației (4). Informațiile cuprinse în tabele pot fi utilizate sub formă de grafice (curbe de penetrație teoretice). Suprapunînd curba de penetrație experimen-

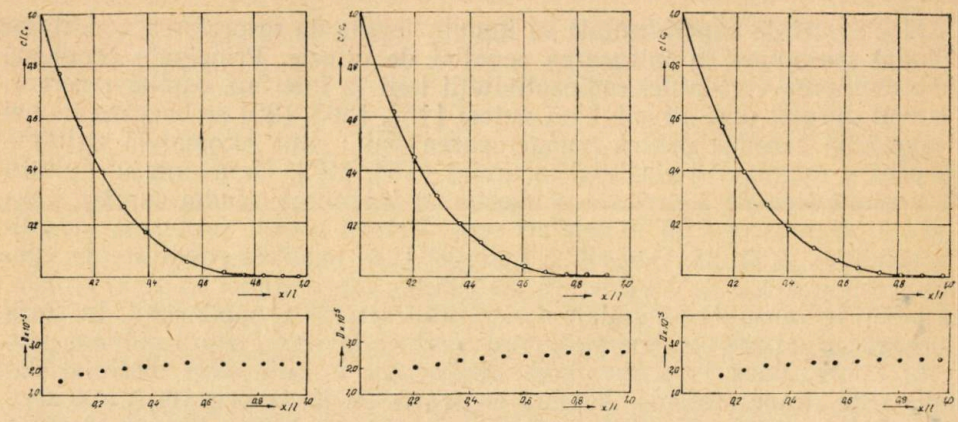


Fig. 6. Curbele de penetrație obținute experimental în trei probe capilare care au servit la determinarea coeficientului de autodifuzie a indiului în aliajul eutectic In-Sn topit (temperatura difuziei 222 °C) și histogramele valorilor coeficientului de difuzie pentru fiecare probă.

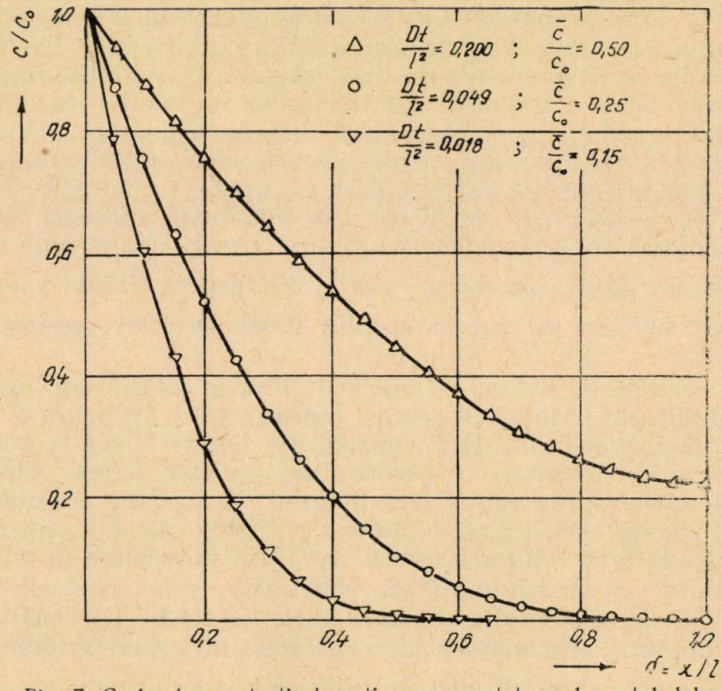


Fig. 7. Curbe de penetrație teoretice reprezentate pe baza tabelelor numerice ale ecuației 4 (convergența completă a serie din membrul doi al ecuației).

tală, se poate găsi curba teoretică pe care se potrivesc cel mai bine punctele experimentale. În felul acesta se găsește valoarea lui θ necesară pentru a calcula coeficientul de difuzie din relația $\theta = Dt/l^2$. În felul acesta, prin suprapunere, se mediază automat diferențele datorite erorilor accidentale sau chiar se poate elimina o probă de difuzie dacă nu se poate găsi o suprapunere satisfăcătoare, în cazul cînd mersul normal al difuziei a fost afectat de efecte perturbatoare mari. Pentru exemplificare se prezintă în *figura 7* cîteva curbe de penetrație teoretice.

REZULTATE ȘI DISCUȚIA REZULTATELOR

Datele obținute pentru autodifuzia staniului în topitura eutectică In-Sn, obținută prin măsurători pe probe întregi, sînt prezentate în *tabela 1*. Valorile medii pentru fiecare temperatură sînt reprezentate grafic în *figura 8*, conform unei dependențe cu temperatura de tip Arrhenius ($D = D_0\, e^{-\frac{RT}{Q}}$). Dreapta calculată prin metoda celor mai mici pătrate pentru punctele experimentale obținute, conduce la următorii parametri în ecuația Arrhenius:

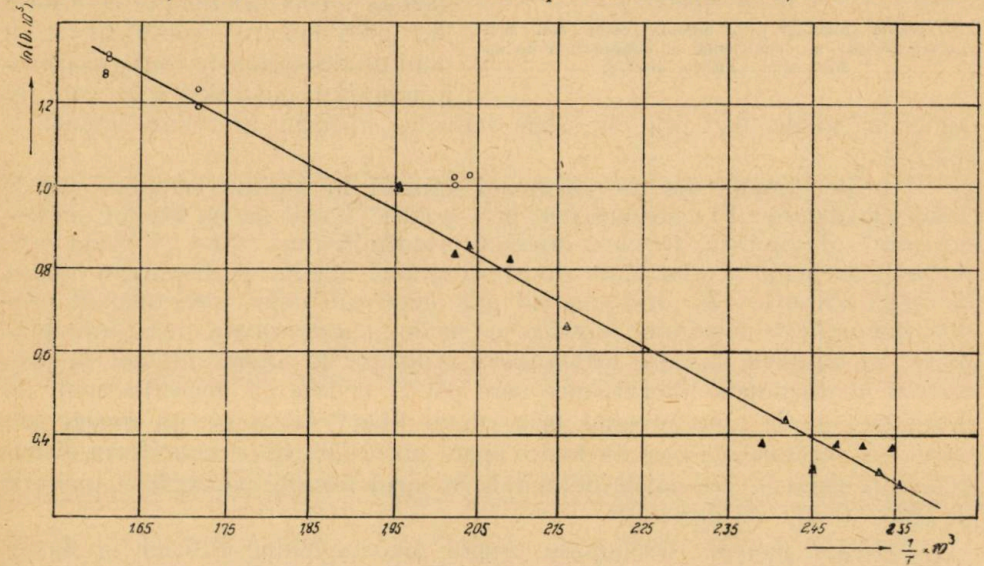


Fig. 8. Variația cu temperatura a coeficientului de autodifuzie al staniului în aliajul eutectic In-Sn topit:

— dreapta calculată prin metoda celor mai mici patrate pentru o dependență cu temperatura de tip Arrhenius: $\ln D = a - b \cdot 1/T$.

$D_0 = 21{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. și $Q = 2184$ cal/atom. g. Dreapta Arrhenius pentru autodifuzia indiului, pe care am determinat-o în lucrarea menționată [21] e prezentată pentru comparație în *figura 9*.

Datele obținute pot fi interpretate în termenii teoriilor existente pentru mecanismul difuziei în lichide. Asemenea interpretări, corelînd coeficientul de difuzie cu alte mărimi fizice caracteristice sistemului, oferă posibilitatea verificării datelor experimentale. Pe de altă parte, se poate verifica în felul acesta aplicabilitatea modelelor teoretice propuse, la clasa de lichide respectivă.

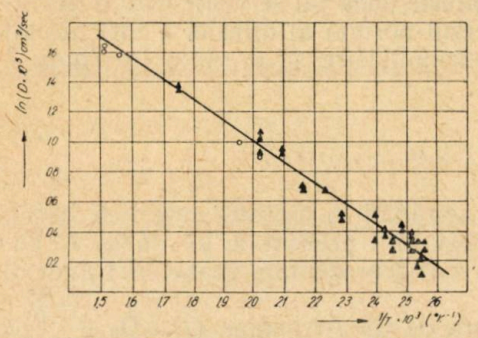


Fig. 9. Variația cu temperatura a coeficientului de autodifuzie al indiului în aliajul eutectic In-Sn lichid.

— dreapta calculată prin metoda celor mai mici patrate pentru o dependență cu temperatura de tip Arrhenius : lnD=a—b . 1/T.

In privința teoriei stării lichide, trebuie avut în vedere că dezvoltarea sa este o sarcină dificilă, întrucît nici una din simplificările posibile pentru celelalte stări de agregare nu este valabilă pentru starea lichidă. Într-adevăr, lichidele nu posedă nici structura geometrică aproape rigidă a solidelor, nici completa lipsă de ordine structurală a gazelor ; deci ele nu pot fi tratate nici prin ipoteza simplificatoare a unui număr redus de configurații cu interacțiuni puternice așa cum se aplică la solide, nici prin metodele statistice utilizate în teoria cinetică a gazelor.

Teoriile actuale ale mecanismului difuziei în topituri metalice pot fi astfel clasificate : 1) „mecanismul prin goluri" bazat pe un model „cvasicristalin" al topiturii, în care diferența esențială între solid și lichid este prezența în lichid a unui mare număr de goluri, însoțit de dispariția ordinii la lungă distanță ; 2) „mecanismul prin microsalt" sau „mecanismul prin mici fluctuații de densitate" bazat pe un model „cu distribuție cvasi întîmplătoare" al topiturii, la care introducerea golurilor la topire conduce la perturbări în distanțele interatomice care pot fi tratate ca microfluctuații de densitate ; și 3) „mecanismul prin volum liber" bazat pe un model „cu celule" al topiturii, la care la topire apare un volum liber, neuniform distribuit între celulele sau cajele delimitate în jurul fiecărei particule a topiturii de către vecinii săi apropiați.

Aplicînd teoriile menționate asupra mecanismului difuziei la datele experimentale obținute în prezenta lucrare, se ajunge la următoarele concluzii :

După cum se poate vedea din *figura 8*, ecuația Arrhenius, dedusă în cadrul modelului cvasicristalin, corelează satisfăcător datele experimentale asupra autodifuziei staniului în topitura eutectică In-Sn. Din *figura 9* se poate vedea că același lucru era valabil și pentru autodifuzia indiului în aceeași topitură.

Tabela 1

Coeficienții de autodifuzie ai staniului în aliajul eutectic In-Sn topit

Nr. difuziei	Temperatura difuziei °C	t timpul de difuzie s	l lungimea capilarului. cm	$\bar{c}$ radioactivitatea specifică medie a probei p/min.g	$\bar{c}/c_0$	$D.10^5$ cm²/s	$\bar{D}x10^5$ cm²	ε %
1	239	7 200	1,862 1,993	9 054 9 209	0,25582 0,26021	2,48 2,93	2,70±0,23	8,5
2	222	7 200	2,220 1,891	7 063 8 797	0,20108 0,25047	2,17 2,45	2,31±0,14	6,1
3	217	7 200	1,982 1,917	7 818 8 276	0,22429 0,25330	2,16 2,57	2,36±0,20	8,4
4	205	7 200	2,256 2,000	7 364 7 466	0,21286 0,21582	2,52 2,03	2,73±0,24	15,9
5	190	7 200	2,183 1,982	6 563 7 390	0,19117 0,21528	1,90 1,99	1,95±0,05	2,6
6	145	7 200	1,868 1,955	6 512 6 724	0,18901 0,19370	1,36 1,56	1,46±0,10	6,9
7	140	7 200	2,187 1,994	5 820 6 607	0,16901 0,19183	1,49 1,60	1,64±0,05	3,2
8	135	7 200	2,149 1,932	5 441 6 460	0,15926 0,18909	1,28 1,46	1,37±0 09	6,6
9	130	7 200	2,048 1,865	5 926 6 803	0,17485 0,20075	1,40 1,53	1,46±0,06	4,1
10	125	7 200	1,953 1,865	6 079 6 794	0,18085 0,20211	1,36 1,55	1,45±0,10	6,9
11			1,915 1,865	6 043 6 689	0,18341 0,20300	1,35 1,56		
12	122	7 200	1,915 1,854	6 263 6 297	0,18695 0,18795	1,40 1,32	1,36±0,04	2,9
13	119	7 200	1,847 1,718	6 125 6 512	0,18906 0,20103	1,33 1,30	1,31±0,01	0,8

În *figurile 8* și *9* sînt prezentate de asemenea (prin cercuri) punctele experimentale obținute de Paoletti și Vicentini [29] pentru temperaturi mai înalte, printr-o tehnică experimentală întrucîtva diferită — difuzie la interfața între o baghetă radioactivă și o baghetă neradioactivă —. Din *figura 8* se poate vedea că dreapta calculată prin metoda celor mai mici patrate, în prezenta lucrare, corelează de asemenea și punctele obținute de Paoletti și Vicentini la 350 și la 310 °C, dar valorile obținute de acești autori în vecinătatea temperaturii de 220 °C sînt situate în afara dreptei. Dreapta calculată prin metoda celor mai mici pătrate pentru punctele experimentale din lucrarea [29] (cercuri în *figura 8*) a condus la o ecuație Arrhenius empirică diferită ($D = 11{,}7 \cdot 10^{-5}\ e^{-1380/R}$). din care se obține prin extrapolare o valoare de $1{,}97 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. pentru coeficientul de autodifuzie al staniului, la punctul de solidificare al eutecticului. Această valoare este cu 50% supraestimată față de $1{,}30 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. — coeficientul de difuzie al staniului, pe care l-am obținut experimental în prezenta lucrare, prin determinări efectuate cît mai aproape de punctul de solidificare.

Se poate trage deci concluzia că pentru a obține valori demne de încredere pentru coeficientul de autodifuzie în aliaje eutectice lichide, care să poate fi utilizate în legătură cu problema solidificării, trebuie făcute determinări numeroase, într-un interval larg de temperaturi, cuprinzînd domeniul de presolidificare. În legătură cu acest ultim punct, trebuie avut în vedere că în topitură pot avea loc modificări structurale în intervalul de presolidificare din cauza cărora comportarea topiturii la temperaturi înalte să nu mai fie reprezentativă pentru temperaturi în vecinătatea punctului de solidificare. Asemenea schimbări structurale se pare că au loc în topitura eutectică In-Sn, cum rezultă dintr-un studiu de difracție a razelor X [30] și din determinări de rezistivitate electrică [31].

Deși relația Arrhenius corelează bine aproape în toate cazurile datele asupra difuziei în stare lichidă, aplicabilitatea la topituri metalice a mecanismului care îi stă la bază este o chestiune deschisă discuției. Într-o analiză aprofundată a acestei probleme, Nachtrieb [2] arată că distanța de salt dedusă din datele experimentale pentru D_0 (factorul preexponențial din ecuația Arrhenius) pentru topituri metalice, este cu mult mai mică decît distanțele interatomice. Mai mult încă, deși mecanismul prin goluri poate da satisfacția la topituri ionice [32] el este mai puțin adecvat pentru lichide simple (cum ar fi gazele inerte în stare lichidă) sau topiturile metalice. O modelare la un calculator electronic a dinamicii moleculare în argon lichid (Rahman 1966, comunicare privată) sugerează că „difuzia în asemenea lichide se petrece se petrece printr-o alunecare lină a atomilor din pozițiile lor instantanee, cu mici distanțe de mărime variabilă ; în felul acesta se poate trage concluzia că în realitate în procesul difuziei în stare lichidă nu este implicată o energie de activare" [33].

Mecanismul micilor fluctuații pentru autodifuzia în lichide elaborat de Swalin [19], părăsește teoria tradițională a golurilor și privește fenomenul dintr-un punct de vedere mai compatibil cu structura lichidelor. Întrucît

restricțiile impuse de ordinea la lungă distanță au dispărut la topire, în lichid sînt posibile mici fluctuații de densitate; mișcările difuzive se pot deci realiza în mod cooperativ de către un mare număr de atomi care își rearanjează pozițiile lor atomice prin mici deplasări. Folosind o funcție de tip Morse pentru potențial în scopul calculării variației energiei cu distanța interatomică, Swalin deduce o expresie pentru coeficientul de autodifuzie care nu cuprinde o energie de activare

$$D = \frac{k^2}{8h} \frac{Z}{K} T^2 \tag{8}$$

unde:

k, h este constanta Boltzmann, respectiv constanta Planck,

Z — numărul mediu de coordinație al atomului difuzant,

K — constanta de forță vibrațională a legăturii interatomice.

Atît constanta de forță K cît și numărul de coordinație Z descresc la ridicarea temperaturii. Ambele efecte sînt dificil de calculat și într-o primă aproximație pot fi considerate constante [34], exprimînd coeficientul de autodifuzie ca o funcție de T^2.

$$D = aT^2 \tag{9}$$

Trebuie remarcat că o oarecare deviere în sus de la ecuația (8) a punctelor experimentale obținute la temperaturi înalte ar putea fi explicată prin faptul că s-a introdus această presupunere.

În *figura 10* s-a încercat o reprezentare a datelor experimentale din prezenta lucrare asupra autodifuziei staniului în topitura eutectică In-Sn în conformitate cu ecuația (9). Pentru comparație, în *figura 11* este arătată o reprezentare similară a datelor pe care le-am obținut pentru autodifuzia indiului în această topitură [21].

O reprezentare suplimentară a datelor asupra autodifuziei staniului în topitura eutectică In-Sn (lucrarea de față), și a celor pentru autodifuzia indiului pe care le-am obținut în aceeași topitură [21] este încercată în *figura 12*, respectiv în *figura 13*, în conformitate cu o dependență de puterea întîi a temperaturii ($D = aT$). Această funcție a fost propusă de Reynik [35], considerînd că rezultă dintr-o aplicare mai corectă a teoriei stărilor de tranziție la modelul cu mici fluctuații pentru mecanismul difuziei în metale lichide; pe considerente fundamentale ea a fost recent tratată de Nachtrieb [33].

Din *figurile 10—13* se poate vedea că dreptele calculate prin metoda celor mai mici pătrate pentru ambele tipuri de dependență cu temperatura ($D = aT^2$ și $D = aT$) corelează satisfăcător datele experimentale pe care le-am obținut pentru autodifuzia staniului și indiului în topitura eutectică In-Sn (linii continue în *figurile 10—13*). O observație evidentă este că aceste linii nu se extrapolează în originea axelor de coordonate; prin linii punctate sînt reprezentate dreptele calculate prin metoda celor mai mici

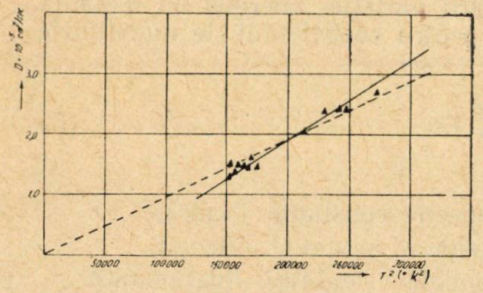


Fig. 10. Variația cu temperatura a coeficientului de autodifuzie al staniului în aliajul eutectic In-Sn pentru o dependență cu patratul temperaturii (după Swalin) :

— ecuația liniei continui : $D = 0{,}569 \cdot 10^{-5} + 0{,}123 \cdot 10^{-9} T^9$,

— ecuația liniei punctate : $D = 0{,}09595 \cdot 10^{-9} T^2$

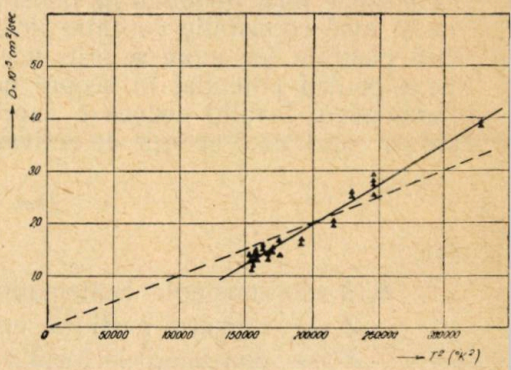


Fig. 11. Variația cu temperatura a coeficientul de autodifuzie al indiului în aliajul eutectic In-S topit, pentru o dependență cu patratul temperaturii (după Swalin) :

— ecuația liniei continui : $D = 1{,}0946 \cdot 10^{-5} + 0{,}153 \cdot 10^{-9} T^2$

— ecuația liniei punctate : $D = 0{,}09995 \cdot 10^{-9} T^2$

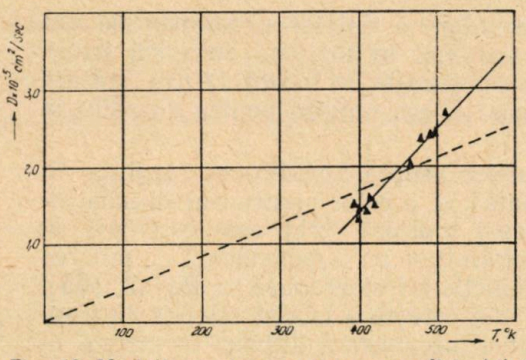


Fig. 12. Variația cu temperatura a coeficientului de autodifuzie al staniului în aliajul eutectic In-Sn topit, pentru o dependență cu puterea întîi a temperaturii (Reynik, Nachtrieb) :

— ecuația liniei continui : $D = -3{,}02686 \cdot 10^{-5} + 0{,}0111 \cdot 10^{-5} T$,

— ecuația liniei punctate : $D = 0{,}004276 \cdot 10^{-5} T$

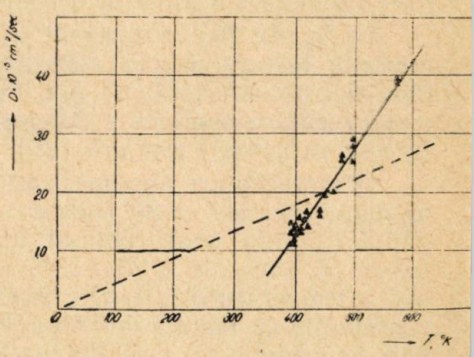


Fig. 13. Variația cu temperatura a coeficie tului de autodifuzie al indiului în aliajul e tectic In-Sn topit, pentru o dependență cu p terea întîi a temperaturii (după Reyn Nachtrieb) :

— ecuația liniei continui : $D = -4{,}4307 \cdot 10^{-5} + 0{,}0144 \cdot 10^{-5} T$

— ecuația liniei punctate : $D = 0{,}0044 \cdot 10^{-5} T$

pătrate, care au fost obligate să treacă prin originea axelor de coordonate. Cum se poate vedea ușor, liniile întrerupte nu corelează bine datele experimentale așa cum este cazul liniilor continue. Deci, se poate sugera, în aceste funcții de tip polinomial pentru dependența cu temperatura a coeficientului de difuzie, un termen liber care nu este prezent în expresiile originale. S-au calculat, prin analiza statistică a datelor pentru autodifuzia staniului și indiului în această topitură, ecuațiile cu și fără termen liber în aceste relații polinomiale ; ele sînt indicate de asemenea în *figurile 10—13*. Așa cum am accentuat într-un articol precedent [21], acest termen liber cerut de reprezentarea grafică a datelor experimentale nu poate fi eliminat de la bun început din considerente teoretice întrucît poate fi făcut următorul raționament : Extrapolarea în originea axelor de coordonate a reprezentărilor de tip $D=aT^2$ sau $D=aT$ înseamnă anularea transportului difuziv la 0^0K ; în felul acesta se include în domeniul de valabilitate al acestor relații și starea solidă ; dar aici difuzia se petrece printr-un mecanism diferit de cel postulat la deducerea acestor expresii.

O altă cale de urmat pentru elaborarea unor tratamente teoretice pentru dependența de temperatură a difuzivității în topituri metalice, bazată pe modele adecvate și care să corespundă tendinței datelor experimentale, ar fi aceea de a admite că nu numai un singur mecanism este responsabil pentru transportul difuziv în stare lichidă. In modelul său recent propus pentru difuzia în stare lichidă, Nachtrieb [33] admite posibilitatea că relația pe care o deduce, considerînd difuzia ca un proces cooperativ, ar putea exprima doar o fracțiune din coeficientul de difuzie experimental. Expresia lui Nachtrieb pentru coeficientul de autodifuzie în metale pure lichide are forma :

$$D=\frac{k^2\theta_D T}{hK} \tag{9}$$

unde :

k, h este constanta Boltzmann, respectiv constanta Planck,
θ_D = temperatura caracteristică Debye,
K = constanta de forță vibrațională a legăturii interatomice.

O altă contribuție teoretică interesantă la înțelegerea mecanismului difuziei în stare lichidă a fost adusă de Cohen și Turnbull [36], care consideră că fluctuațiile de densitate permit o redistribuire a „volumului liber" în lichid, în așa mod, încît ocazional se formează goluri de dimensiuni aproximativ moleculare, în care se produce saltul de difuzie.

Am utilizat pentru calcul expresiile deduse de Kassner și colaboratorii [27], prin aplicarea teoriei volumului liber pentru difuzie a lui Cohen și Turnbull la soluții diluate ; relațiile sînt următoarele :

$$r_l=\left[\frac{3}{4\pi}(V_{el}+v_l^f)\right]^{1/3} \tag{10}$$

$$D_l=ga_l'u_l \exp.\left(\frac{-\gamma v_l'}{v_f\cdot\Phi}\right) \tag{11}$$

(indicile i se referă la elementul dizolvat).
unde :

r_i este raza golului critic pentru particula difuzată,
a_i' — diametrul atomic la O°K,
D_i — coeficientul de autodifuzie,
g — factor geometric de salt, cu valoare aprioricâ $= 1/6$,
γ — factor geometric pentru suprapunerea celulelor ($\simeq 1$),
V_{ei} — volumul neliber pe celulă, reprezentînd dilaterarea rețelei pînă la punctul de topire,
v — golul critic pe celulă necesitat de saltul de difuzie,
v_f — volumul liber mediu pe celulă de solvent (schimbarea volumului la topire plus dilatarea în stare lichidă),
Φ — raportul volumului atomului elementului dizolvat față de al solventului,
u_i — viteza particulei în celulă, egală cu $(3k\,T/m)^{1/2}$

Cu toate aproximațiile făcute la aplicarea acestei relații la soluția concentrată studiată în lucrarea de față, o concordanță rezonabilă a fost obținută între raza golului critic necesitat pentru difuzie și raza ionică a staniului (*tabela 2*). Aceeași concordanță cu raza ionică a indiului am obținut-o și din datele experimentale pentru autodifuzia indiului în topitura eutectică In-Sn [21].

Tabela 2

Raza golului critic calculată din valorile experimentale ale coeficientului de autodifuzie al staniului în topitura eutectică In-Sn (teoria volumului liber critic)

T °K	$D \cdot 10^5$ cm²/s	$\Phi = \left(\frac{r_{Sn^{4+}}}{r_{In^{3+}}}\right)$	$v_{f_{Sn}}$ (A°)³	r_{Sn} A°	r raza atomică a Sn A°
490	2,36	0,67347	0,480	0,680	$r_{Sn^{4+}} = 0{,}71$
621	3,73		0,714	0,713	$r_{Sn} = 1{,}40 \div 1{,}59$ (Goldschmidt)

Valorile coeficienților de autodifuzie ai componenților în topitura eutectică In-Sn la temperatura de solidificare, deduse din determinări experimentale făcute într-un interval de temperatură a cărui limită inferioară a fost cît mai aproape posibil de punctul de solidificare al eutecticului (lucrarea de față și lucrarea [21]), sînt : $D = 1{,}30 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pentru staniu și $1{,}24 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pentru indiu. În încercările teoretice de a raționaliza structurile eutectice ale aliajelor solide, făcute pînă în prezent [2], diferențele între coeficienții de difuzie în stare lichidă pentru diferite sisteme de aliaje au fost neglijate, luîndu-se în toate cazurile o valoare aproximativă de

$2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s pentru coeficientul de difuzie la punctul de solidificare. Prezentele determinări arată că valorile reale în topitura eutectică In-Sn reprezintă doar 60—65% din valoarea convențională menționată mai sus. Pentru alte eutectice metalice în stare lichidă pe care le-am studiat, abaterile valorilor reale de la valoarea convențională sînt și mai mari. În felul acesta se poate trage concluzia că variația coeficienților de difuzie în stare lichidă în diferite aliaje eutectice poate reprezenta un factor important în procesul cristalizării eutectice, cu toate consecințele care decurg asupra structurii și proprietăților aliajului în stare solidă.

BIBLIOGRAFIE

1. R. J. Wilson, (1965), The Structure of liquid Metals and Alloys, *Metallurgical Rewiews*, **10**, *40*.
2. * * * (1958), *Liquid Metals and Solidification*, a seminar on liquid metals, Cleveland, Ohio, p. 276, 45.
3. E. Scheil, (1946), *Zeitschrift für Metallkunde*, **36**, *1*.
4. E. Scheil, (1954), *Zeitschrift für Metallkunde*, **45**, *298*.
5. G. A. Chadwick, (1963—64), *J. Inst. Metals*, **92**, *18*.
6. D. J. S. Cooksay, D. Munson, M. P. Wilkinson și A. Hellawell, (1964), *Phil. Mag.*, **10**, *745*.
7. W. A. Tiller, (1963), *J. Appl. Phys.*, **34**, *3615*.
8. G. A. Chadwick, (1965), *J. Australian Inst. Metals*, **10**, *178*.
9. E. P. Whelan și C. W. Haworth, (1964—65), *J. Inst. Metals*, **93**, *402*.
10. J. Gerlach, F. Heisterkamp, H. G. Kleinst și K. Mager, (1966), *Metall*, *12*, *1272*.
11. H. A. Walls și W. R. Upthegrove, (1964), *Acta Met.*, **12**, *461*.
12. A. Paoletti și M. Vicentini-Missoni, (1961), *J. Appl. Phys.* **32**, *559*.
13. W. F. Foley ói L. E. Reid, (1963), *Canad. J. Chem.*, **41**, *1782*.
14. W. F. Foley și M. T. H. Liu, (1964), *Canad. J. Chem.*, **42**, *2607*.
15. M. Mirshamsi, A. Cosgarea și W. R. Upthegrove, (1966), *Trans. A. J. M. E.*, **236**, *122*.
16. R. D. Stover și F. O. Schuck, (1968), *Trans. A. I. M. E.*, *242*, 768.
17. G. I. Onoprienko, P. P. Kuzmenko și E. P. Harkov, (1966), *Ukr. Inst. Fiz. J.*, **11**, *1030*.
18. C. W. Haworth și E. P. Whelan, (1965), *J. Australian Inst. Metals*, **10**, *184*.
19. R. A. Swalin, (1959), *Acta Met.*, **7**, *736*.
20. C. H. Ma și R. A. Swalin, (1960), *Acta Met.*, **8**, *388*.
21. M. Petrescu, (1968), *Rev. Roum. Chimie*, **13**, *687*.
22. M. Hansen și K. Andereko, (1958), *Constitution of Binary Alloys 2nd edition* Mc. Graw-Hill Comp., New-York, p. 861.
23. J. D. Hunt și K. A. Jackson, (1966), *Trans. A. I. M. E.*, **236**, *843*.
24. A. W. Kerr și W. C. Winegard, (1967), *Can. Met. Quart.*, **6**, *67*.
25. T. I. Anderson și K. Saddington, (1949), *J. Chem. Soc.*, S. *381*.
26. L. Yang, S. Kado și G. Derge, (1958), *Trans. A. I. M. E.*, *628*.
27. T. F. Kassner, R. J. Russel și R. E. Grace, (1962), *Trans. A. S. M.*, **55**, *858*.

28. J. Gergely, J. Tamas, A. Vértes și S. Lengyel, (1963), *Acta Chim. Hung.*, **39**, *423*.
29. A. Paoletti și M. Vincentini, (1961), *J. Appl. Phys.*, **32**, *22*.
30. A. V. Romanova și G. M. Kuciak, (1964), Voprosy fiz. met. metallovedenie A. N. S.S.S.R. nr. 19, 95.
31. A. V. Romanova și G. M. Kuciak, (1967), *J. Fiz. Him.*, **12**, *73*.
32. J. O. Bockris și G. W. Hooper, (1961), *Disc. Faraday Soc.*, **32**, *218*.
33. N. H. Nachtrieb, (1967), *Adv. Phys.*, **16**, *309*.
34. C. H. Ma și R. A. Swalin, (1962), *J. Chem. Phys.*, **36**, *3014*.
35. R. J. Reynik, (1966), *Appl. Phys. Letters*, **9**, *239*.
36. M. H. Cohen și D. Turnbull, (1959), *J. Chem. Phys.*, **31**, *1164.*; *(1961)*, **34**, *120*.

Lucrare primită la 3 martie 1969

CONSIDERAȚII PRIVIND CURGEREA AMESTECURILOR DE FORMARE FLUIDE

E. COHN, C. COSNEANU, L. SOFRONI, V. PETRESCU

Institutul de cercetări tehnologice pentru construcții de mașini, București

S-au studiat curbele de curgere și vîscozitate ale principalelor tipuri de amestecuri de formare fluide, constatîndu-se că acestea sînt fluide cvaziplastice cu prag de tensiune de forfecare.

S-au stabilit caracteristicile de curgere ale amestecurilor de formare fluide precum și pragurile de tensiune statică și dinamică.

S-a demonstrat că la depășirea pragurilor de tensiune de forfecare statică amestecurile devin fluide iar la depășirea pragurilor de tensiune dinamice curgerea devine posibilă.

Toate tipurile de amestecuri de formare posedă într-o formă mai mult sau mai puțin accentuată proprietatea de a curge.

Amestecurile de formare fluide se comportă o perioadă de timp determinată ca lichide (cu viscozitate mare) putînd fi turnate în cutii de miez și forme. Timpul în care amestecurile au proprietatea de a curge depinde de proporțiile de lianți, apă, detergenți, de cantitatea și modul soluției de silicat de sodiu și de temperatură.

În fluidele reale în mișcare, ca rezultat al frecării dintre elementele constituante, ia naștere o forță corespunzătoare de frecare.

Se știe că între două strate paralele cu suprafața F, situate la distanța dy și care se deplasează între ele cu viteza dv, se dezvoltă forța P a cărei mărime este după definiția lui Newton proporțională cu coeficientul de frecare interioară numit și viscozitate dinamică (η)

$$P=\eta \frac{dv}{dy} F=\eta RF \tag{1}$$

unde :

$$R=\frac{dv}{dy}(\sec^{-1}) \tag{2}$$

este gradientul de viteză.

Pentru lichidele newtoniene relația dintre tensiunea de forfecare τ, gradientul de viteză R și viscozitatea η este exprimată de legea lui Newton :

$$\tau=\eta R\left(\frac{dyn}{cm^2}\right). \tag{3}$$

Relațiile de mai sus sînt aplicabile în cazul lichidelor la care există o proporționalitate între τ și R (newtoniene) [1].

În cazul în care coeficientul de viscozitate (η) este o funcție nelimitată de τ, lichidele prezintă anomalii de curgere și se numesc lichide nenewtoniene, caracterizate prin următoarea relație:

$$\tau = \eta(\tau) R. \qquad (4)$$

Forma acestei funcții este diferită la diverse categorii de fluide, fiecare din acestea supunîndu-se la legi de frecare distincte. În diferite puncte de pe curba de curgere a unui fluid există mai multe valori ale raporturilor dintre tensiunea de forfecare și gradientul de viteză la care se respectă egalitatea $\frac{\tau}{R} = \eta$, ceea ce permite deducerea dependenței viscozității de gradientul de viteză și tensiunea de forfecare.

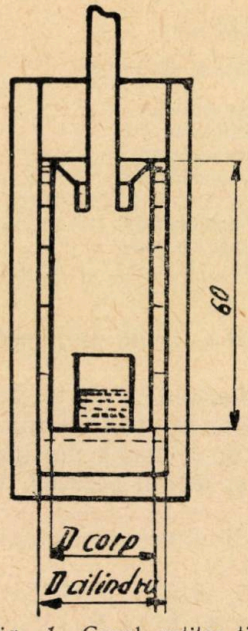


Fig. 1. Capul rotitor tip SV_1, utilizat la determinările efectuate cu aparatul „Rotovisco".

Pentru determinarea caracteristicilor de curgere ale amestecurilor fluide cu autoîntărire s-au determinat experimental, cu ajutorul aparatului Rotovisco, tensiunile de forfecare și viscozitățile aparente [$n = f(\tau)$] la diferite valori ale gradientului de viteză [2], [3].

Determinările s-au făcut utilizîndu-se capul rotitor tip SV_1 (*fig. 1*) respectîndu-se condițiile de măsurare

$$\frac{D \text{ corp rotitor}}{D \text{ cilindru}} > 0{,}85.$$

În acest mod s-au determinat pentru amestecurile fluide pe bază de ciment-silicat de sodiu, dolomită, zgură și ciment-apă (preparate conform rețetelor indicate în *tabela 1*), valorile tensiunilor de forfecare, gradientului de viteză și viscozității aparente arătate în *tabela 2*.

Valoarea gradientului de viteză (R) se determină din raportul dintre constanta caracteristică a capului rotitor și viteza de rotație a acestuia. Tensiunea de forfecare se obține ca rezultat al produsului dintre constanta capului rotitor SV_1 și valorile S indicate de microampermetrul instalației.

$$\tau = 25{,}1\ S \text{ dyn/cm}^2$$

Pe baza valorilor experimentale obținute și prezentate în *tabela 2* se trasează curbele de curgere (*fig. 2*) și vicozitate (*fig. 3*) ale amestecurilor fluide studiate.

Analizîndu-se alura curbelor rezultate se poate trage concluzia că amestecurile fluide cu autoîntărire sînt fluide cvasi plastice cu prag de tensiune de forfecare (τ_0).

Tabela 1

Componenții amestecului		Tipul amestecului			
		ciment silicat	dolomită	zgură	ciment
Nisip cuarțos	%	96	96	94	90
Agent de întărire	%	4	4	6	10
Silicat de sodiu	%	6,5	6,5	6,5	—
Detergent	%	0,2	0,4	0,15	0,3
Apă	%	2,5	2,5	2	8,0
Modul silicatului de sodiu		1,9	1,9	3,1	—
NaOH	%	—	0,3	—	—
Tipul cimentului		M—400	—	—	RIM 300
Tripolifosfat de sodiu		—	—	—	3%

Tabela 2

R	Amestecul cu ciment-silicat de sodiu			Amestecul cu dolomită			Amestecul cu zgură			Amestecul cu ciment-apă		
	S (μ*A*)	τ dyn/cm²	η poise	*S* (μ*A*)	τ dyn/cm²	η poise	*S* (μ*A*)	τ dyn/cm²	η poise	*S* (μ*A*)	τ dyn/cm²	η poise
2,73	8,8	218	80	8,35	208	76	14	352	120	13	327	119
5,41	11,3	280	51,6	8,8	220	40,7	15	376	69	15	377	69
8,19	13,3	330	40,2	13,2	330	40,3	20	502	62	18	453	55
16,35	17,2	430	26,3	18,8	470	29	26	652	40	22	552	34
24,50	19,5	490	20	20,4	560	22,9	35	810	36	26	652	26,5
49	26	650	13,3	28,4	710	14,5	45	1 130	23	33	830	17
73	31,2	780	10,6	36,2	910	12,4	55	1 380	18,8	40	1 004	14
147,2	39,6	990	6,7	59,5	1 260	8,6	75	1 880	13,2	54	1 358	9,5
221	46,6	1 150	5,2	59	1 475	9,7	85	2 130	9,6	65	1 615	7,25
441	51,5	1 280	2,9	84	2 100	4,75	100	2 510	5,7	85	2 130	4,85

În acest caz relația (4) devine (5), (6):

$$\tau - \tau_0 = \eta(\tau) R \tag{5}$$

Relația (5) se mai poate scrie sub forma :

$$\frac{\tau - \tau_0}{\eta(\tau)} = R \tag{6}$$

sau

$$R = f(\tau) = a(\tau - \tau_0)^n \tag{7}$$

unde a și n sînt constante ale stării respective.

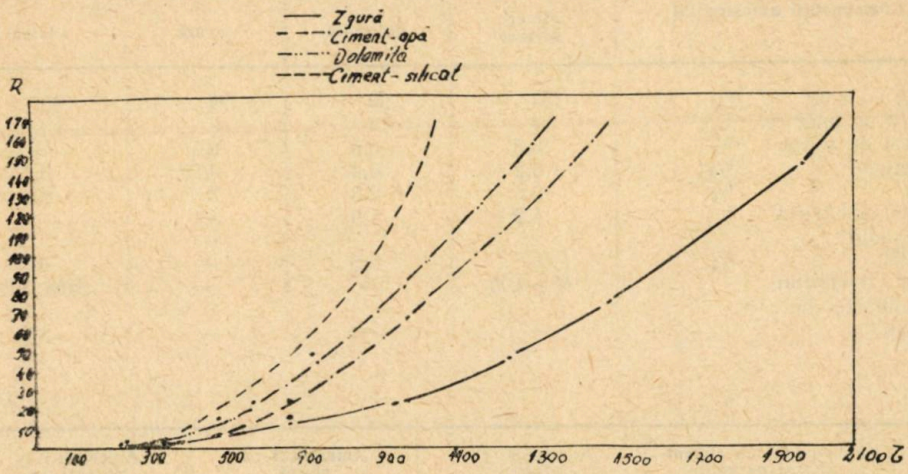


Fig. 2. Curbele de curgere ale amestecurilor fluide cu autoîntărire.

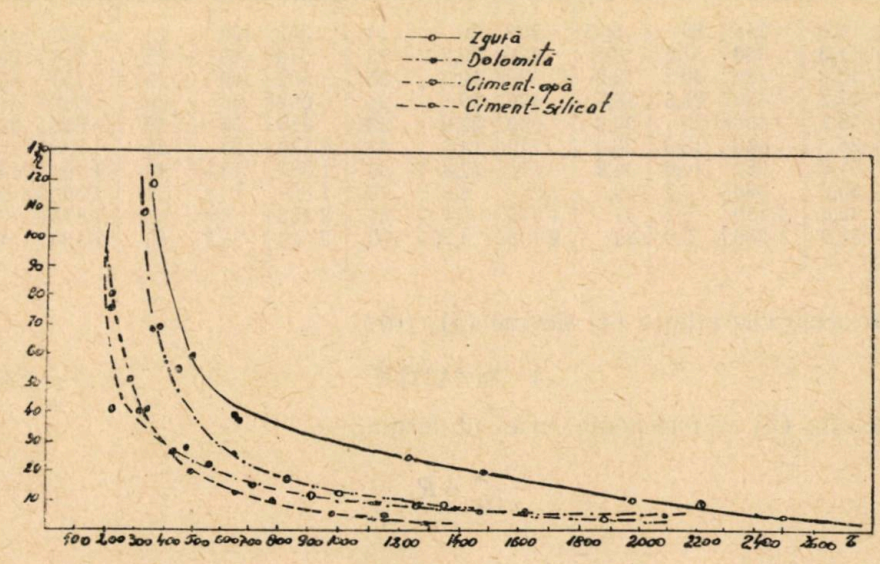


Fig. 3. Curbele de viscozitate ale amestecurilor fluide cu autoîntărire.

Relația (7) se mai poate scrie și în forma :

$$\tau - \tau_0 = AR^m \tag{8}$$

unde

$$A = a^{1/n}$$

$$m = -\frac{1}{n}.$$

Înlocuind valoarea lui τ cu cea din relația (3) rezultă :

$$\eta - \eta_0 = AR^{m-1} \tag{9}$$

adică la $m > 1$ viscozitatea se mărește cu creșterea gradientului de viteză iar la $m < 1$ va scădea. Din *tabela 2* rezultă că $m < 1$.

Prin rezolvarea unui sistem de două ecuații cu două necunoscute de forma :

$$\tau_1 - \tau_0 = AR_1^m,$$

$$\tau_2 - \tau_0 = AR_2^m,$$

unde τ_1, τ_2, R_1 și R_2 rezultă din *tabela 2* se determină valorile lui A și m pentru fiecare tip de amestec preparat.

Egalînd pe R din relațiile (8) și (9) rezultă

$$\tau - \tau_0 = B(\eta - \eta_0)^p \tag{10}$$

unde

$$B = A^{\frac{1}{m-1}},$$

$$P = \frac{m}{m-1}.$$

Procedînd la fel ca în cazul curbelor de curgere se află valorile lui B și p. Pentru amîndouă tipurile de ecuații valorile pentru A, m, B și p sînt date în *tabela 3*.

Tabela 3

Tipul amestecului	Ciment silicat	Dolomită	Zgură	Ciment apă
A	148	131	170	155
m	0,38	0,45	0,32	0,36
B	2 898	5 003	6 424	5 344
p	0,59	0,74	0,51	0,58

Ecuația curbelor de curgere arată că la valorile mici ale gradientului de viteză, tensiunile de forfecare (τ) au valori mici și aproximativ egale la diferite tipuri de amestecuri.

Valorilor mari ale gradientului de viteză le corespunde o diferențiere a valorilor tensiunii de forfecare la amestecurile studiate.

Astfel, amestecul cu ciment-silicat de sodiu prezintă o creștere mică a tensiunii de forfecare în comparație cu amestecurile cu zgură la aceeași creștere a reopantei.

Ca semnificație fizică, frecarea interioară este mai mică la amestecurile cu ciment-silicat de sodiu decît la amestecurile cu zgură, din care cauză primul posedă o capacitate de curgere mai mare și prin urmare asigură o mai bună umplere a formelor și cutiilor de miez.

Examinînd curbele de viscozitate (*fig. 3*) se observă o intersecție a curbelor care reprezintă amestecul cu ciment-silicat de sodiu și dolomită. Acest fapt arată că la valori ale tensiunii de forfecare sub 420 dyn/cm^2, amestecul cu dolomită curge mult mai ușor decît cel cu ciment-silicat de sodiu, ceea ce se explică prin viscozitatea aparentă mult mai mică a amestecului cu dolomită.

Peste această valoare curgerea este mai bună la amestecul cu cmient-silicat urmată de dolomită, ciment-apă și zgură.

Ecuația curbelor de viscozitate este ecuația unor curbe asimptotice.

Mărimile asimptotice reprezintă valorile pragurilor de tensiune de forfecare dinamice și viscozităților amestecurilor (*fig. 3*).

Lichidele cu prag de tensiune se caracterizează prin aceea că pentru a curge trebuie să depășească cu o valoare anumită forța de frecare interioară a amestecului fluidificat. Această valoare reprezintă pragul de tensiune de forfecare dinamică (τ_0).

În *tabela 4* se prezintă pragurile tensiunii de forfecare dinamică și viscozitățile rezultate ca mărimi asimptotice.

Tabela 4

Tipul amestecului	Ciment silicat	Dolomită	Zgură	Ciment apă
Prag de tensiune de forfecare dinamică, dyn/cm^2	200	150	275	125
Viscozitate, poise	2,9	4,75	5,7	4,85

Valoarea pragului tensiunii de forfecare dinamică (τ_0) depinde de:

— proporțiile de agent întăritor, apă și detergent;
— cantitatea și modulul silicatului de sodiu;
— timpul de amestecare;
— temperatura amestecului de formare;
— granulația nisipului și forma grăunților.

Influența parametrilor de bază asupra pragului de tensiune este arătată în *figura 4 a, b, c, d* pentru fiecare tip de amestec de formare studiat.

În *figura 5* se arată influența temperaturii asupra pragului tensiunii de forfecare dinamică al amestecurilor cu ciment-silicat de sodiu.

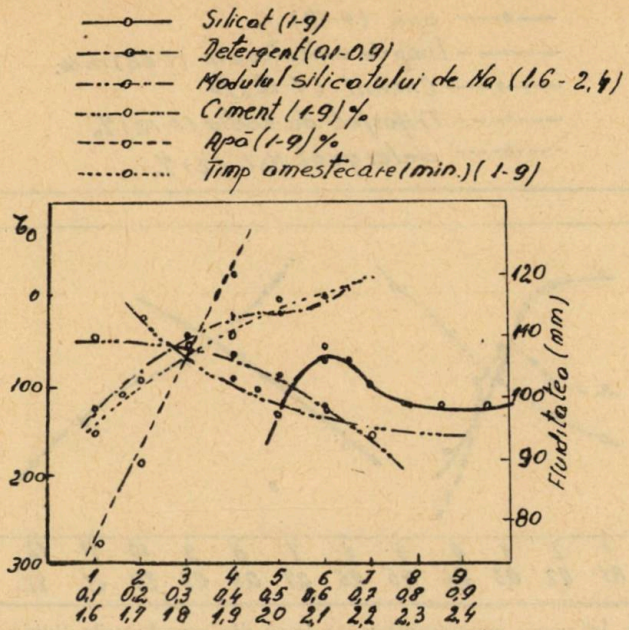


Fig. 4. Influența componenților de bază din amestecurile fluide asupra pragului de tensiune de forfecare dinamică (τ_0).

a — ciment — silicat de sodiu,

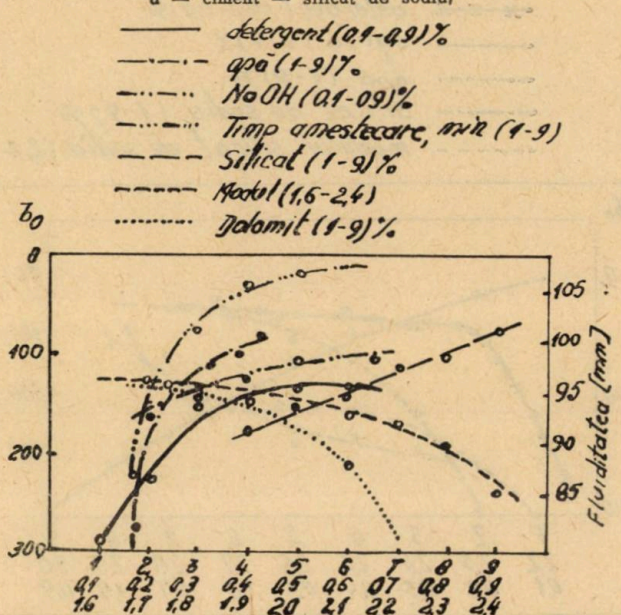


Fig. 4. Influența componenților de bază din amestecurile fluide asupra pragului de tensiune de forfecare dinamică (τ_0).

b — dolomită calcinată,

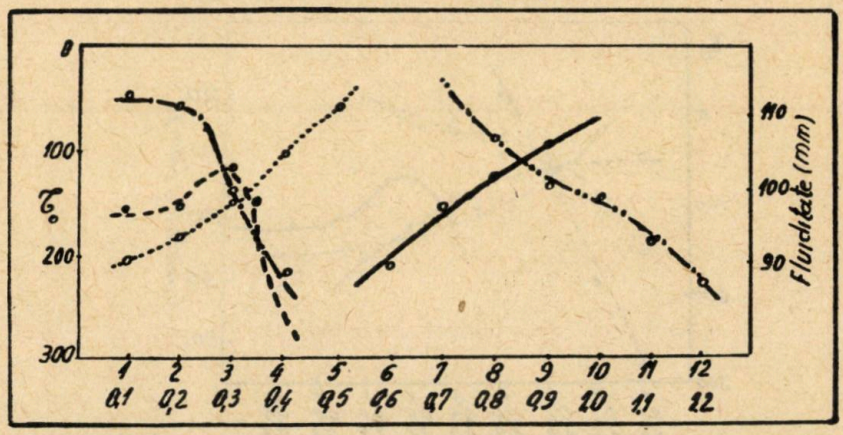


Fig. 4. Influența componenților de bază din amestecurile fluide asupra pragului de tensiune de forfecare dinamică (τ_0).

c — zgură,

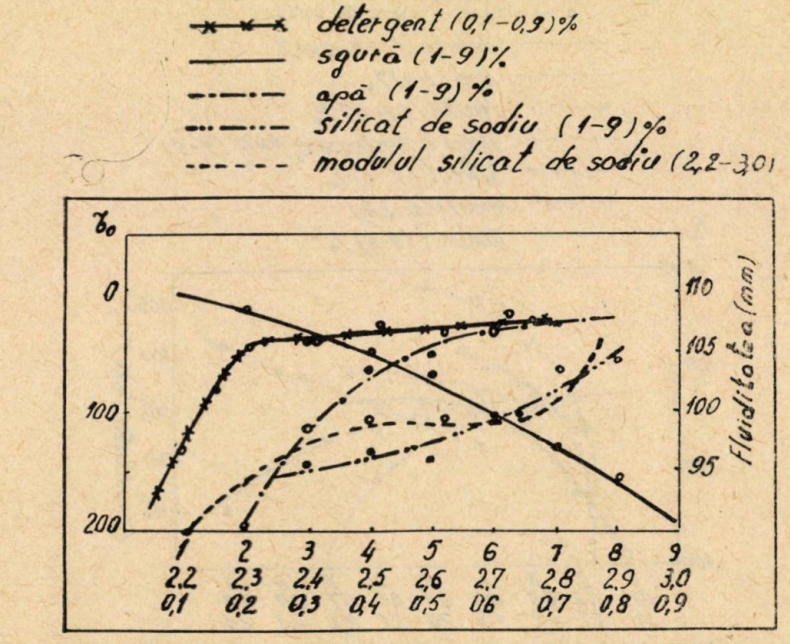


Fig. 4. Influența componenților de bază din amestecurile fluide asupra pragului de tensiune de forfecare dinamică (τ_0).

d — ciment-apă.

Pragul tensiunii de forfecare dinamică variază cu tipul agentului de întărire și este dependent de proporțiile celorlalți componenți (*fig. 4 a, b, c, d*).

Din datele experimentale obținute rezultă că amestecurile de formare care au valori ale pragului tensiunii de forfecare dinamică pînă la 200 dyn cm², au o curgere foarte bună (fluiditatea 90—100 mm), înrte 200—300 dyn/cm² curgerea este bună (fluiditatea 80—90 mm) iar la valori mai mari de 300 dyn/cm², curgerea este greoaie (fluiditatea 80 mm).

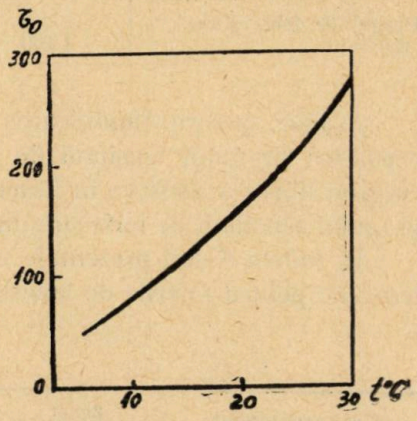


Fig. 5. Influența temperaturii asupra pragului de tensiune de forfecare dinamică.

Fluiditatea este exprimată de diametrul probei rezultate prin turnarea amestecului de formare dintr-o formă cilindrică cu diametrul de 50 mm și înălțimea de 130 mm.

In *figura 6* se arată influența pragului de tensiune de forfecare dinamică asupra parametrilor A și m.

O relație similară există și între coeficienții B, p și τ_0.

Pentru asigurarea fluidificării corespunzătoare a amestecurilor de formare este necesară și depășirea pragului tensiunii de forfecare statică, ce reprezintă forța interioară de frecare, care trebuie învinsă de activitatea superficială a detergenților și de acțiunea de plastifiere a soluției lichide.

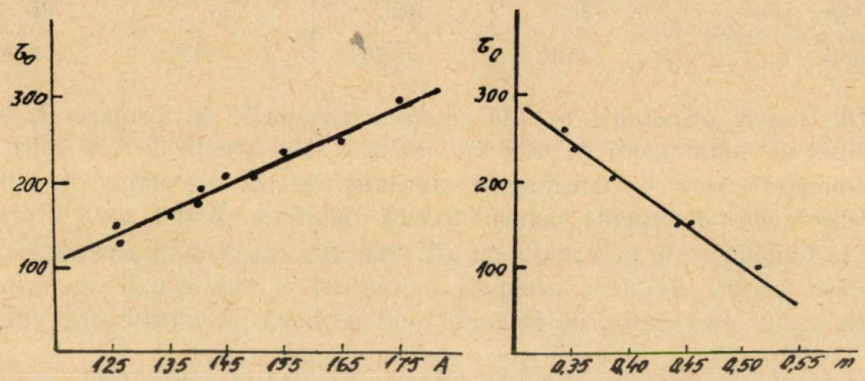


Fig. 6. Variația lui A și m în funcție de pragul de tensiune de forfecare dinamică (φ_0).

Valorile pragului tensiunii de forfecare statică sînt arătate în *tabela 5* și au fost de asemenea determinate cu ajutorul aparatului Rotovisco, la stările de pierdere a fluidității amestecurilor.

Tabela 5

Tipul amestecului	Ciment-silicat de sodiu	Zgură	Dolomită	Ciment-apă
Pragul de tens. statică dyn/cm²	1 100	980	1 380	1 380

Așadar, pentru fluidificarea amestecurilor de formare este necesară depășirea pragului tensiunii de forfecare statică, iar pentru asigurarea curgerii libere a acestora în forme și cutii de miez este obligatorie depășirea pragului tensiunii de forfecare dinamică.

In *tabela 6* sînt prezentate valorile însumate ale celor două praguri de tensiune pentru tipurile de amestecuri studiate.

Tabela 6

Tipul amestecului dd formare	Zgură albă-silicat de sodiu	Ciment-silicat de sodiu	Dolomită-silicat de sodiu	Ciment-apă
Pragul de tensiune dinamică dyn/cm²	275	200	150	225
Pragul de tensiune statică dyn/cm²	980	1 100	1 480	1 380
Pragul total de tensiune dyn/cm²	1 225	1 300	1 630	1 605
Fluiditatea, mm	90	100	95	95
Cantitatea de lichide adăugate, %	8,65	9,20	9,40	8,30

Din datele prezentate rezultă că la amestecurile de formare pe bază de silicat de sodiu-agent de întărire, există o dependență directă între valorile pragului total de tensiune și cantitatea de lichide, adăugate (silicat de sodiu+apă+detergent) pentru aceeași fluiditate. Astfel, cu cît pragul total de tensiune este mai mare, cu atît este mai mare cantitatea de lichide adăugate, pentru obținerea aceleiași fluidificări a amestecului de formare.

In cazul amestecului de formare fluid pe bază de ciment-apă, valorile obținute sînt diferite, datorită lipsei silicatului de sodiu.

Valorile experimentale (*tabela 6*) obținute sînt valabile numai pentru rețetele optime ale tipurilor de amestecuri fluide studiate, ele fiind o primă contribuție la stabilirea condițiilor generale necesare pentru asigurarea curgerii oricărui tip de amestec de formare-miezuire, în ansamblul eforturilor care se fac pentru eliminarea totală a procesului de îndesare mecanică.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Teoreanu (1967), *Tehnologia lianților și betoanelor*. Ed. didactică și pedagogică, București, pag. 161.
2. E. Hofman, K. Nobin (1961), *Arhiv für Eisenhüttenwesen*, nr. *4*, pag. 169.
3. M. Solomon (1958), *Viscozimetrie și elemente de teorie a viscozității*. Ed. tehnică, București, pag. 126.
4. M. Corbu-Munteanu, I. Teoreanu, M. Thaler (1965), *Bul. Institutului politehnic* Gh. Gheorghiu-Dej, *3*, pag. 37.
5. R. Dellyes (1954), *Rev. mat. de construction*, La rheologie des pates des ciment dans la voie humide, *466—67*, pag. 163.
6. M. Nicolaescu (1954), *Revista construcțiilor și materialelor de construcții*. *4*, pag. 35.

Lucrare primită la 5 martie 1969.

CONSIDERAȚII ASUPRA MECANISMULUI DE AUTOÎNTĂRIRE AL AMESTECURILOR DE FORMARE BAZATE PE SILICAT DE SODIU-CIMENT (ZGURĂ)

A. SZABO, E. COHN, C. COSNEANU, L. SOFRONI

Institutul de cercetări tehnologice pentru construcții de mașini, București

În lucrare se prezintă reacțiile fizico-chimice și procesele care decurg în amestecurile de formare preparate pe bază de silicat de sodiu și zgura sau cimenturi de diferite tipuri.

Utilizîndu-se metodele de cercetare spectrografice termodiferențiale, termogravimetrice, microscopice și röntgenografice se stabilește rolul silicaților de calciu, oxidului de calciu, oxidului de magneziu și aluminaților de calciu în procesul fizico-chimic de întărire.

Pe baza rezultatelor obținute, se descrie mecanismul de autoîntărire al amestecurilor de formare studiate.

INTRODUCERE

În ultimii 2—3 ani au început să se folosească în turnătorii amestecuri de formare care se autoîntăresc la temperatura mediului ambiant ca urmare a interacțiunii unor lianți minerali (ciment, zgure metalurgice, șlamuri, dolomită etc.) cu silicatul de sodiu.

Cercetările efectuate pînă în prezent s-au axat în principal pe determinarea parametrilor tehnologici optimi, care să asigure o viteză de autoîntărire corespunzătoare condițiilor locale din turnătorii.

Abordarea într-o mai mică măsură a problemei mecanismului autoîntăririi amestecurilor de silicat de sodiu — ciment, zgure metalurgice, dolomită sau șlamuri, se explică pe de o parte, prin complexitatea mare a reacțiilor fizico-chimice care se desfășoară într-un sistem polinar cu aproximativ 10—12 componenți de bază, iar pe de altă parte, prin apariția destul de recentă a acestei probleme în atenția cercetătorilor.

Procesul de întărire al amestecurilor de formare de acest tip este deosebit de complex și începe odată cu amestecarea fazei lichide (silicat de sodiu și apă) cu ciment, zgură, oxizi, hidroxizi sau alți lianți anorganici.

În literatura de specialitate se arată că procesul de întărire a cimenturilor și zgurelor în apă apare ca rezultat al desfășurării succesive și simul-

tane a mai multor fenomene elementare (hidroliză, dizolvare, hidratare, cristalizare, concreșterea cristalelor), care contribuie la formarea unei structuri de rezistență [1]—[7].

Prezența soluțiilor apoase de silicat de sodiu are ca efect accelerarea vitezei de întărire și chiar mai mult, în conformitate cu cercetările efectuate în țară de Solacolu, Teoreanu și colaboratorii [1], silicatul de sodiu devine activatorul hidraulic de întărire al zgurilor metalurgice inactive în amestec cu apa.

Încercările de asimilare a mecanismului de reacție și chimismului proceselor în cazul reacției silicat de sodiu-ciment, cu cele întîlnite în sistemul ciment-apă, au condus la scheme simple însă mult controversate [8], [9], [12]. De altfel însăși mecanismul întăririi hidraulice a cimenturilor, explicat prin teoria coloidală, teoria cristalină cu diferitele lor variante și modele zeolitice, polimorfice sau ale peptizării, a constituit obiectul a numeroase controverse de-a lungul anilor, de la Le Chatelier la Michaelis și de la Baicov la Kühl, Juravlev, Okorokov și Rebinder.

METODA DE CERCETARE

În cadrul ICEM s-au întreprins studii în vederea stabilirii mecanismului de reacții în amestecuri fluide pe bază de silicat de sodiu-zgură (ciment, dolomita etc.) [13].

Pentru clarificarea unor aspecte fundamentale ale interacțiunii silicat de sodiu-ciment (zgura, oxizi) în mediu apos, s-au întreprins o serie de experimentări care au avut ca scop principal clarificarea aspectului chimic al proceselor.

În acest scop s-au sintetizat prin metodele convenționale, mineralele principale existente ca componenți de bază în zgure, cimenturi metalurgice și cimenturi aluminoase (arătate în *tabela 1*).

Tabela 1

Mineralele componente din :		
zgure metalurgice	**cimenturi metalurgice**	**cimenturi aluminoase**
$3CaOSiO_2$	$3CaOSiO_2$	$CaOAl_2O_3$
$2CaOSiO_2$	$2CaOSiO_2$	$CaO2Al_2O_3$
$CaOSiO_2$	MgO	$CaO6Al_2O_3$
CaO	$\mathbf{4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3}$	
MgO	$3CaO \cdot Al_2O_3$	
$4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$		
$3CaO \cdot Al_2O_3$		

De asemenea s-au preparat $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, iar soluțiile de silicat de sodiu utilizate au fost purificate în prealabil.

Gradul de puritate a compușilor preparați a fost controlat analitic (verificarea CaO liber), termodiferențial, termogravimetric și röntgenografic.

Pentru a se constata cinetica de priză a compușilor sus menționați s-au efectuat amestecuri între fiecare component și soluția de silicat de sodiu purificată care avea modulul 2 și densitatea 1,48 g/cm³. Viteza de întărire a amestecurilor s-a urmărit cu ajutorul aparatului Vicat.

REZULTATE EXPERIMENTALE

Viteza de întărire a silicaților de calciu, oxidul de calciu în comparație cu viteza de întărire a cimentului M-400 în reacțiile cu soluția de silicat de sodiu este arătată în *figura 1 a.*

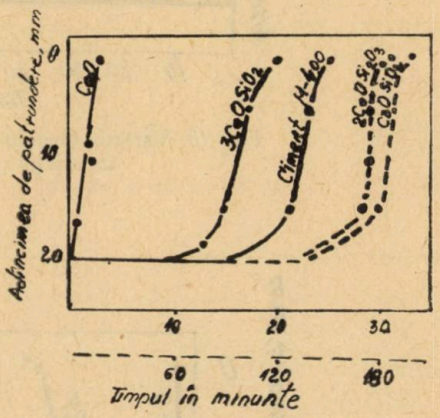


Fig. 1a. Variația timpului de întărire a silicaților de calciu (și CaO) în reacția cu silicatul de sodiu.

Se poate constata că viteza de întărire este proporțională cu cantitatea de CaO din silicații respectivi, cea mai mare viteză prezentînd-o hidroxidul de calciu însuși.

În *figura 1 b* se arată viteza de întărire în reacția cu silicatul de sodiu a compușilor aluminoși în comparație cu viteza de întărire a $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ și zgurelor.

Din datele experimentale arătate rezultă că, cu cît proporția de oxid de calciu din compușii aluminoși este mai ridicată, cu atît întărirea este mai rapidă. Totodată se remarcă că atunci cînd proporțiile de Al_2O_3 din compușii aluminoși cresc ($CaO_2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$ și Al_2O_3 pur) reacția de întărire nu se mai petrece.

Pentru a se urmări influența modulului silicatului de sodiu asupra vitezei de întărire s-au efectuat amestecuri între silicatul bicalcic pur și soluții de silicat de sodiu de diferite module. Rezultatele prezentate în *figura 1 c* arată că paralel cu creșterea modulului silicatului de sodiu are loc accelerarea vitezei de reacție. Din diagramele prezentate rezultă că toți constituenții cimenturilor metalurgice și zgurele reacționează cu silicatul de sodiu (soluție) producînd întăriri corespunzătoare.

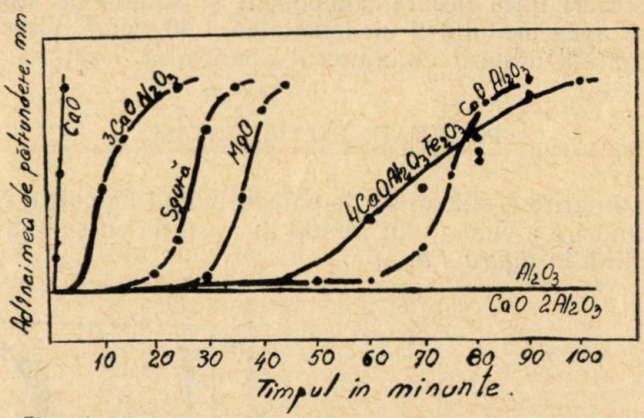


Fig. 1b. Variația timpului de întărire a compușilor aluminoși în reacția cu silicatul de sodiu.

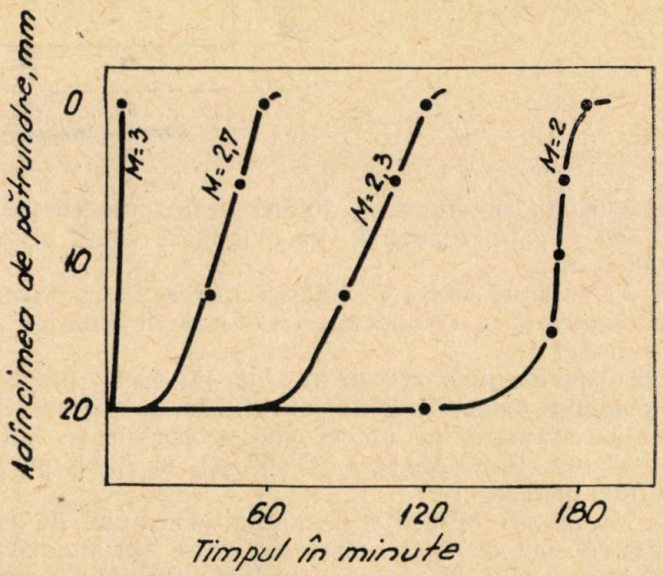


Fig. 1c. Variația timpului de întărire a silicatului bicalcic pur în reacția cu silicatul de sodiu de diferite module.

Cimenturile aluminoase cu conținut mare de $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$ nu produc întărire în reacția cu silicatul de sodiu, fapt constatat și în lucrările noastre anterioare [13].

Din amestecurile mineralelor sinterizate și soluția de silicat de sodiu cu modul 2, s-au confecționat microprobe Kühl prin presare cu 100 kgf/cm² și s-a determinat rezistența la compresiune la 24 ore de la prepararea amestecurilor. Rezultatele obținute sînt prezentate în *tabela 2*.

Tabela 2

Componenții amestecurilor cu silicat de sodiu	Rezistența la compresiune la 24 ore kgf/cm².
Al_2O_3	0,0
$CaO6Al_2O_3$	2,0
$CaO2Al_2O_3$	10,0
$Ca(OH)_2$	11,5
$CaO \cdot SiO_2$	28,0
$2CaOSiO_2$	38,4
$Mg(OH)_2$	134,6
$3CaO \cdot SiO_2$	160,0
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	186,0
$CaO \cdot Al_2O_3$	194,0
$3CaO \cdot Al_2O_3$	289,0

Din datele prezentate rezultă că este posibilă obținerea unor tipuri de amestecuri de formare pe bază de silicat de sodiu în asociație cu oricare din compușii analizați (vezi *tabela 2*), care asigură o rezistență la compresiune mai mare de 10—12 kgf/cm² și o viteză de autoîntărire corespunzătoare cerințelor tehnologice.

Compușii sintetizați și amestecurile dintre aceștia și silicatul de sodiu (soluție) au fost supuși analizei termodiferențiale și termogravimetrice (la 24 ore de la preparare), analizei microscopice în lumină polarizată, analizei la microscopul electronic, analizei spectrale în infraroșu și analizei röntgenografice în vederea elucidării mecanismelor de reacție ce se petrec în timpul întăririi.

Analizele microscopice au arătat (la o mărire de 80 000 ori) prezența unei structuri cryptocristaline mai greu identificabile la începutul reacțiilor, dar care devine clar cristalină și concrescută la 24 de ore.

Analizele termodiferențiale ale mineralelor pure sintetizate nehidratate și ale amestecurilor dintre acestea și soluția de silicat de sodiu, sînt prezentate în *figurile 2—4*.

(*Fig. 2 a* — $3CaO \cdot SiO_2$; *Fig. 2 b* — $2CaO \cdot SiO_2$; *Fig. 2 c* — $CaO \cdot SiO_2$; *Fig. 2 d* — $Ca(OH)_2$; *Fig. 3 a* — $Mg(OH)_2$; *Fig. 3 b* — $3CaO \cdot Al_2O_3$; *Fig. 3 c* — $CaO \cdot Al_2O_3$; *Fig. 3 d* — $CaO \cdot 2Al_2O_3$; *Fig. 4 a* — $CaO \cdot 6Al_2O_3$; *Fig. 4 b* — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$).

Diagramele termodiferențiale ale compușilor anhidri sintetizați sînt grupate în *figura 4 c*, iar cele ale substanțelor după reacția cu silicatul de sodiu în *figura 4 d*.

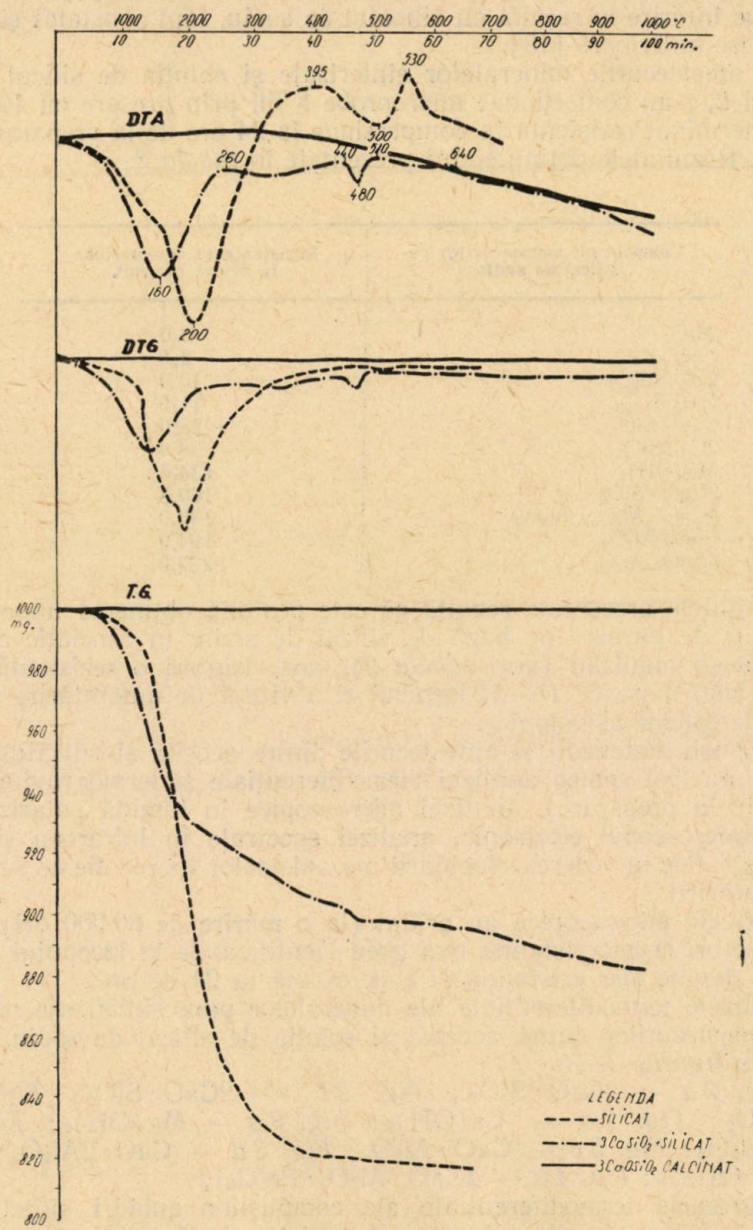


Fig. 2a. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $3CaOSiO_2$ pur și în amestec cu silicatul de sodiu.

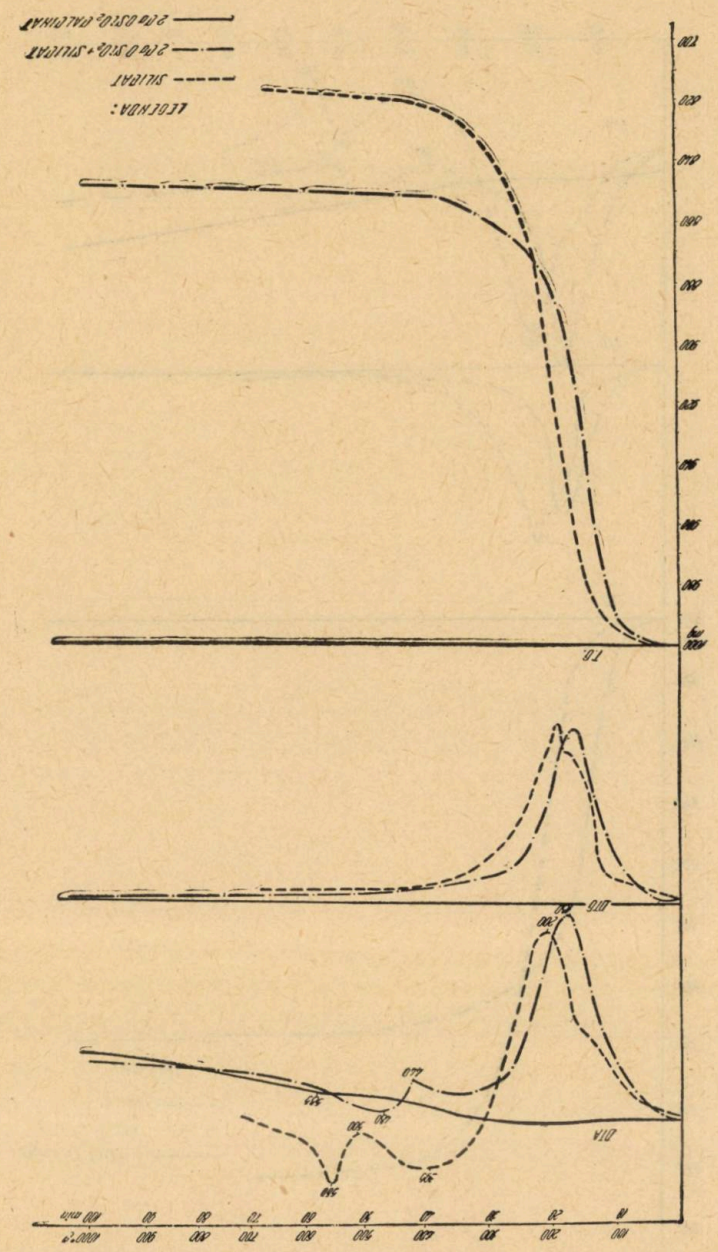


Fig. 2b. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $2CaOSiO_2$ pur și în amestec cu silicatul de sodiu.

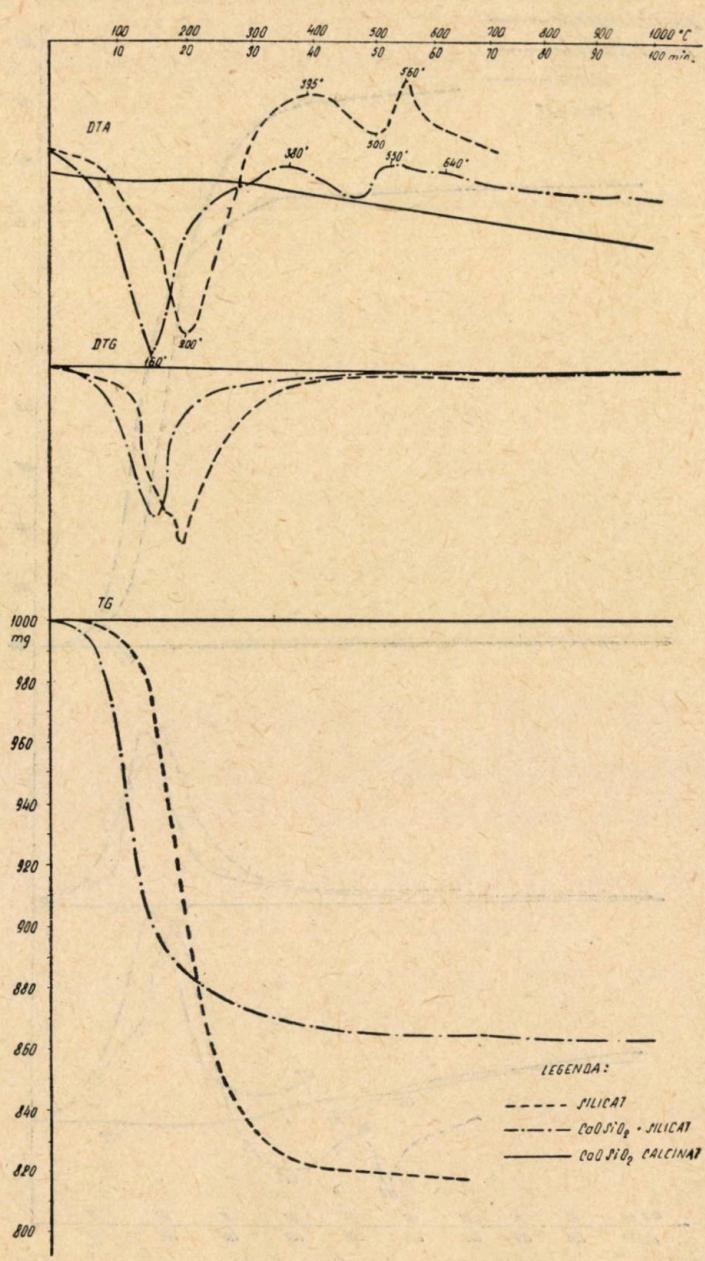


Fig. 2c. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $CaOSiO_2$ pur și în amestec cu soluția de silicat de sodiu.

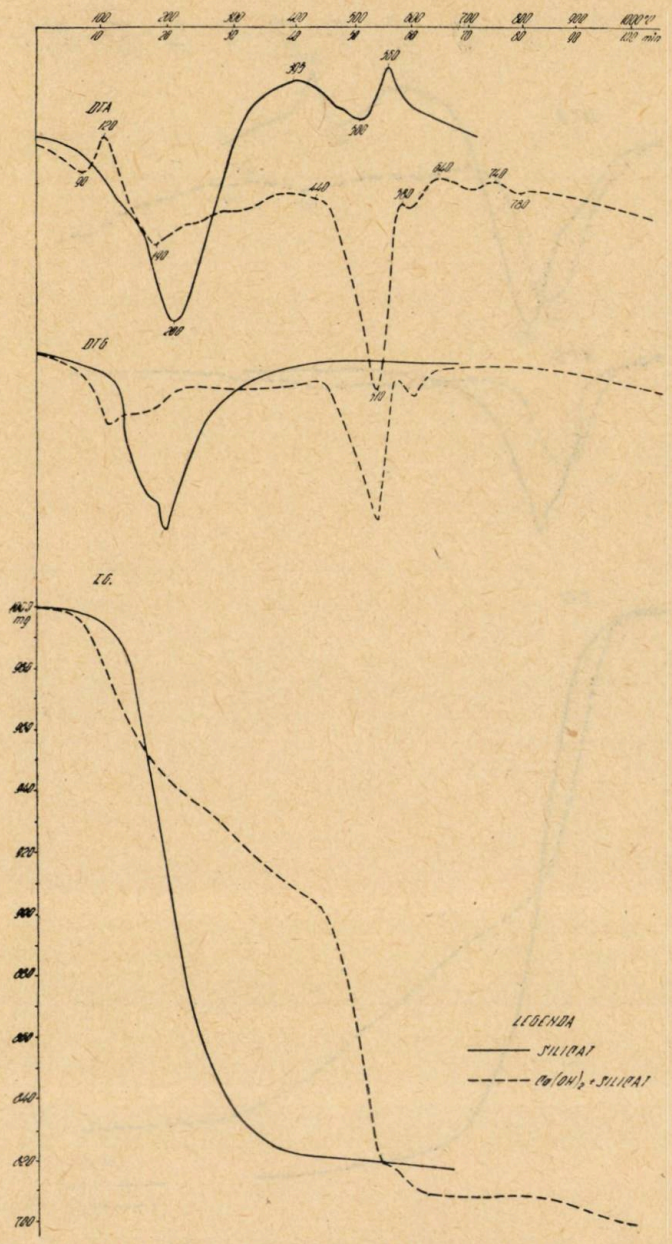


Fig. 2d. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale amestecului $Ca(OH)_2$ cu silicatul de sodiu.

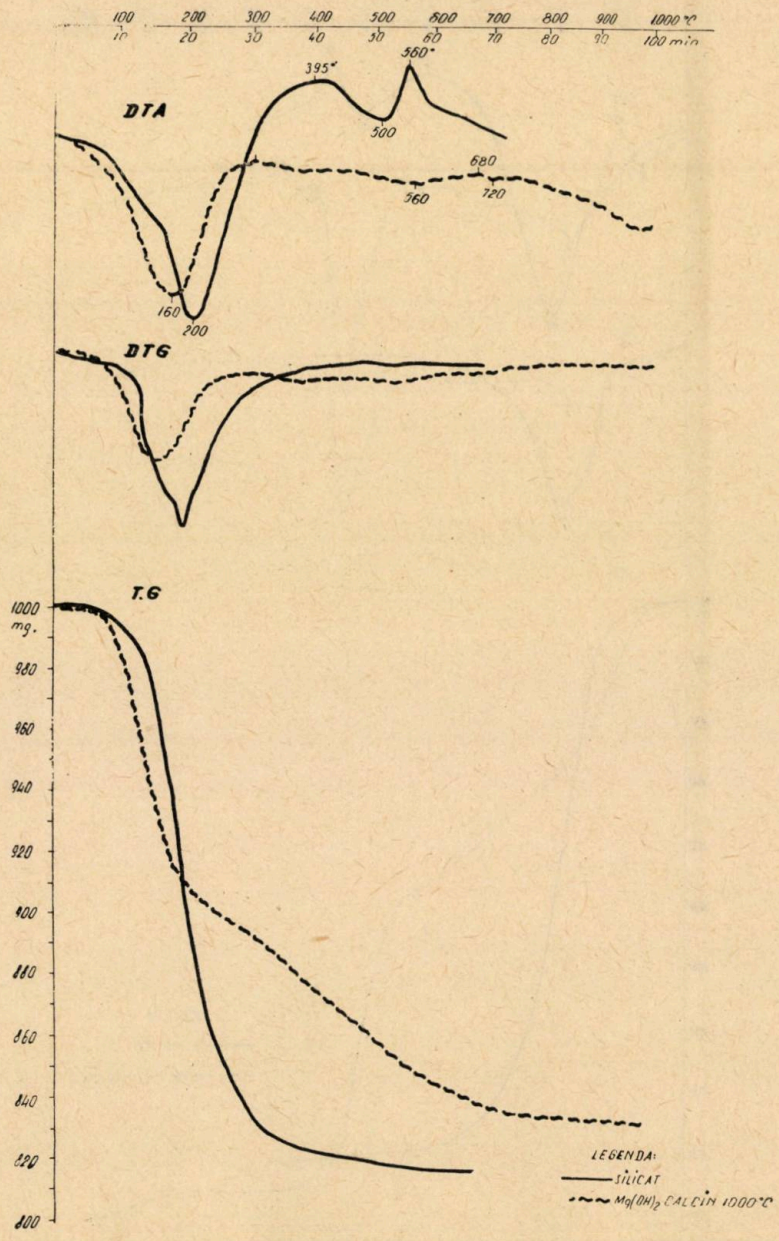


Fig. 3a. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale amestecului $Mg(OH)_2$ cu silicatul de sodiu.

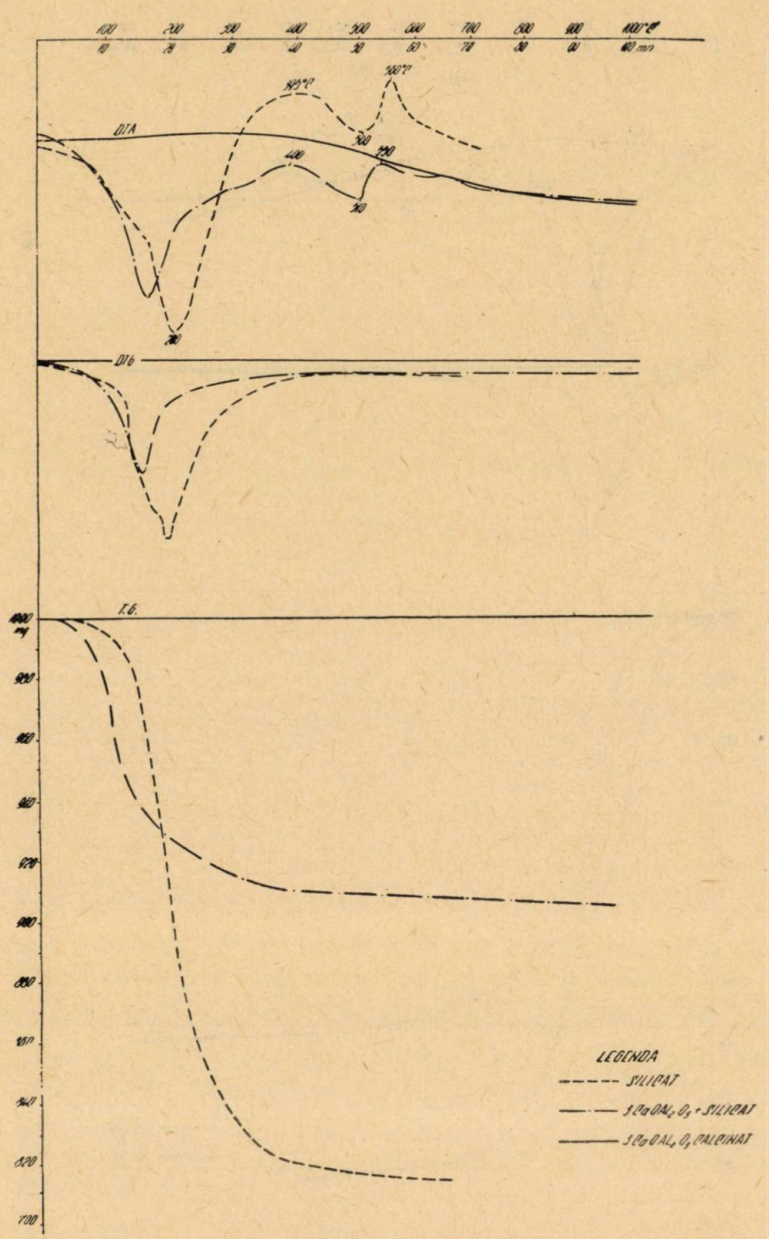


Fig. 3b. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $3CaOAl_2O_3$ pur și în amestec cu silicatul de sodiu.

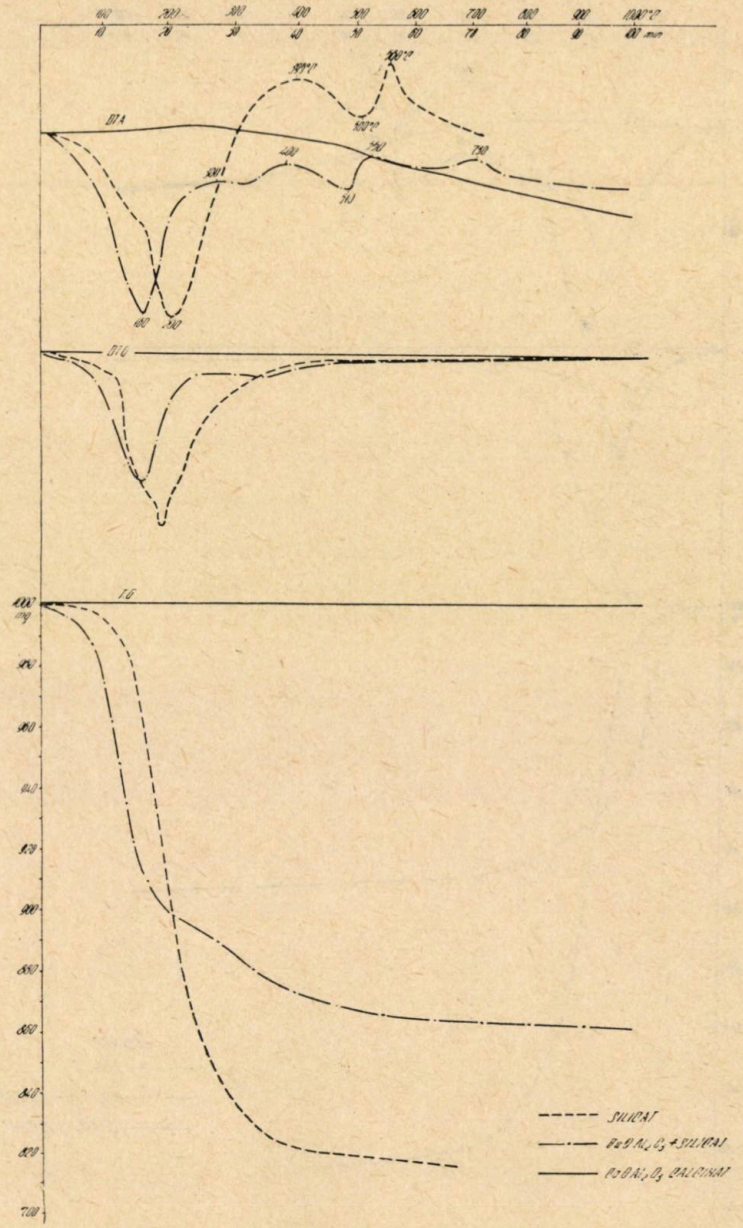


Fig. 3c. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $CaOAl_2O_3$ pur și în amestec cu silicatul de sodiu.

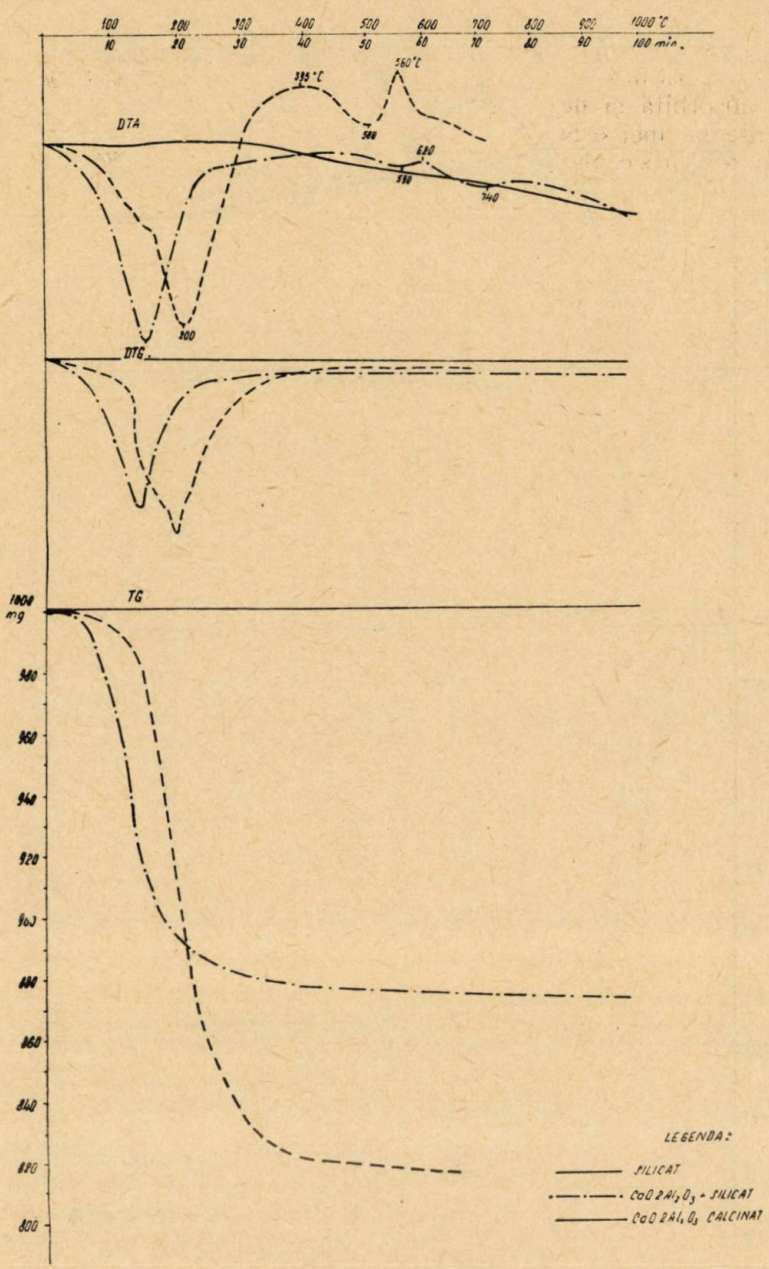


Fig. 3d. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $CaO2Al_2O_3$ pur și în amestec cu silicatul de sodiu.

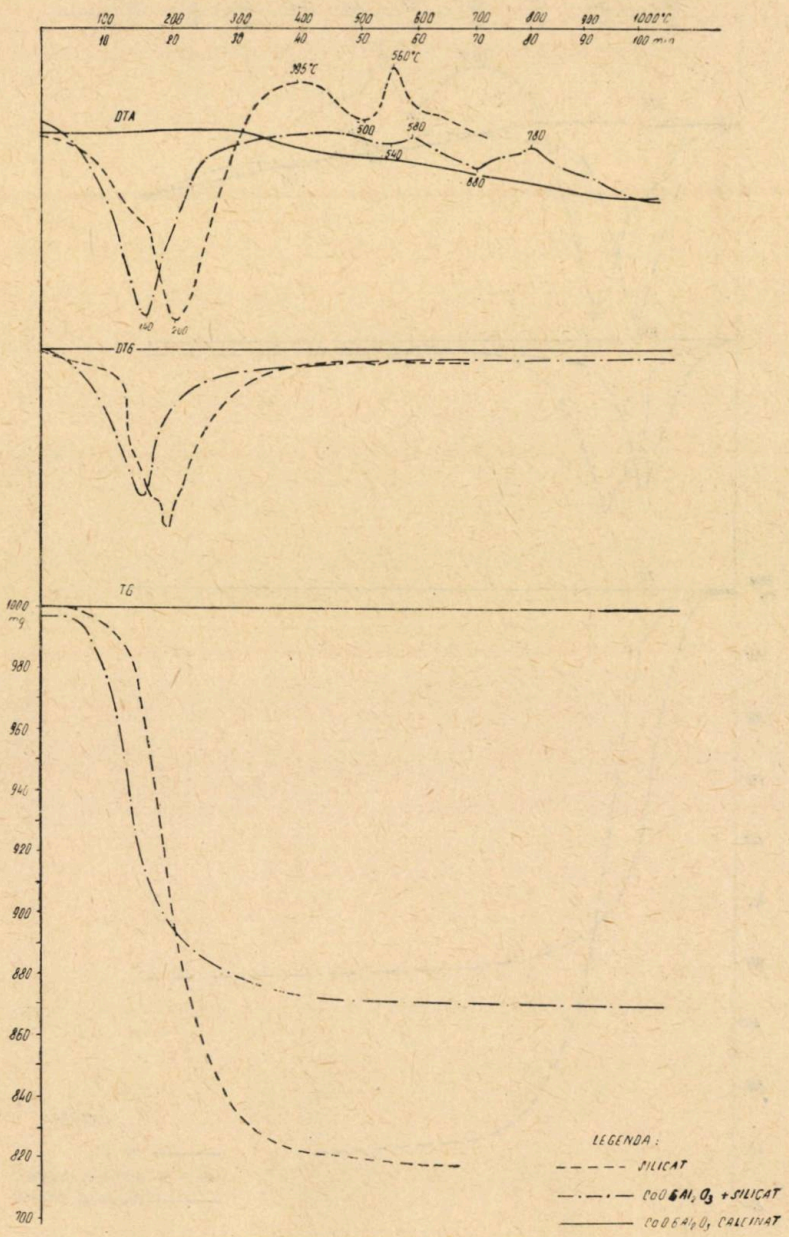


Fig. 4a. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $CaO6Al_2O_3$ pur și în amestec cu silicatul de sodiu.

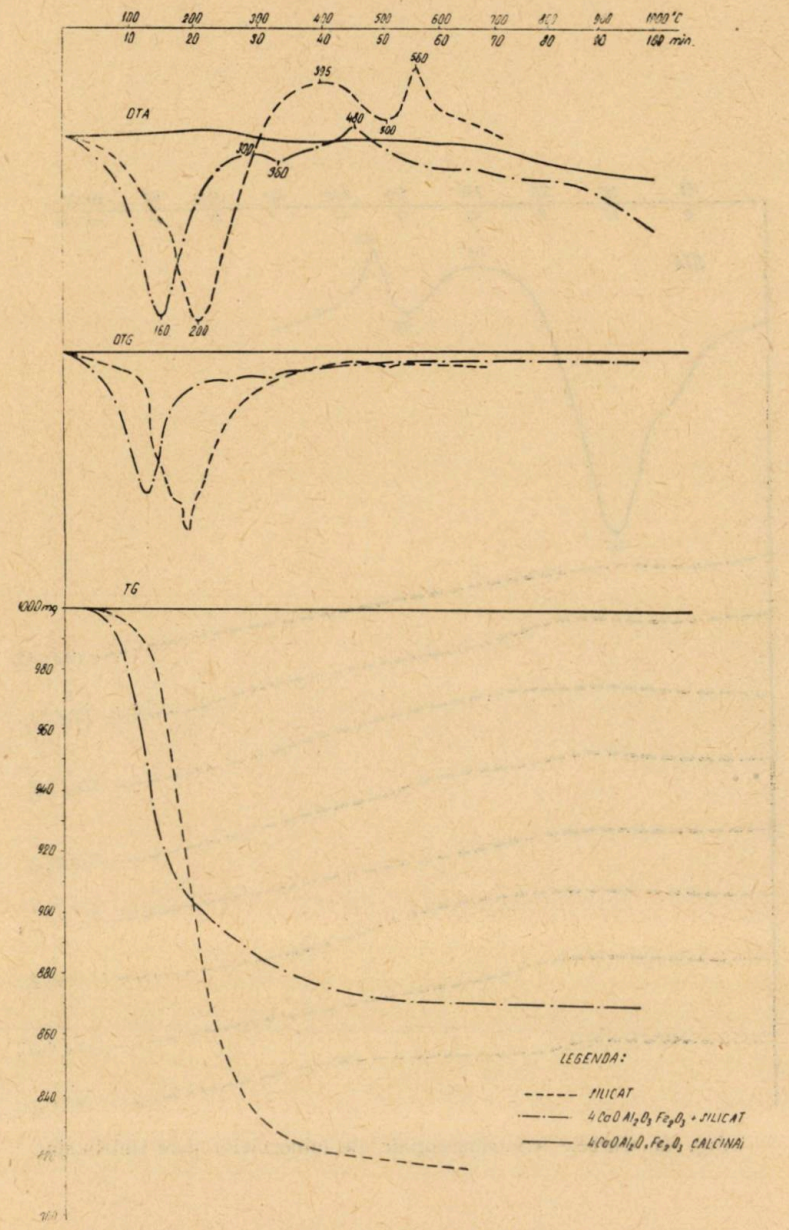


Fig. 4b. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale $4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$ pur și în amestec cu silicatul de sodiu.

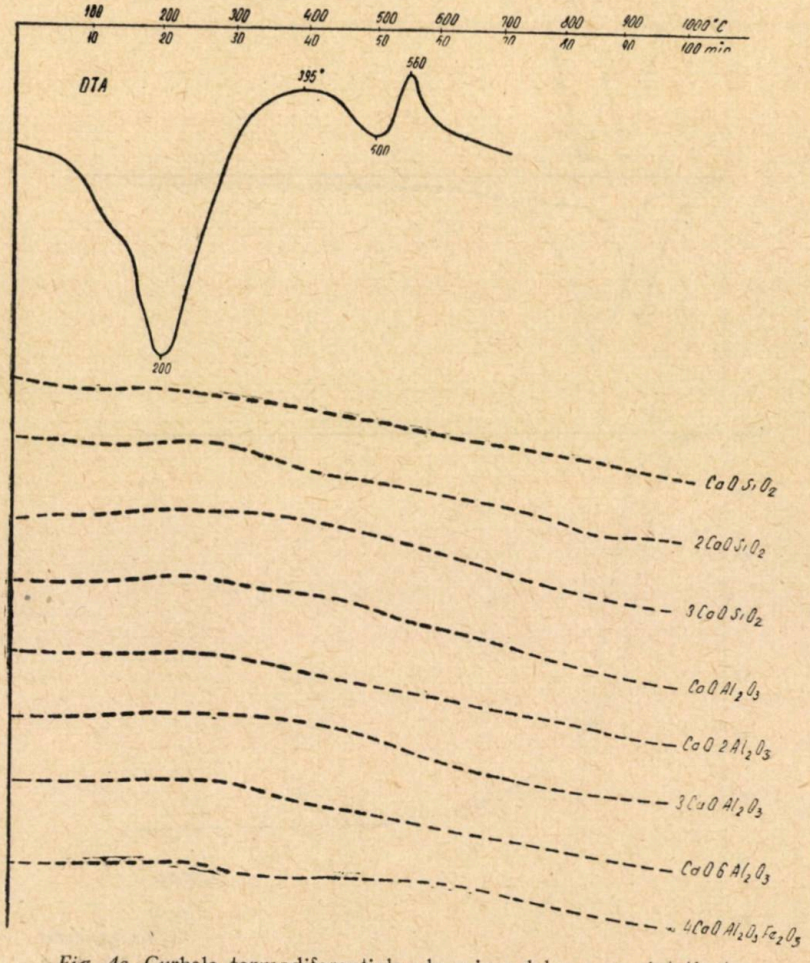


Fig. 4c. Curbele termodiferențiale ale mineralelor pure sintetizate.

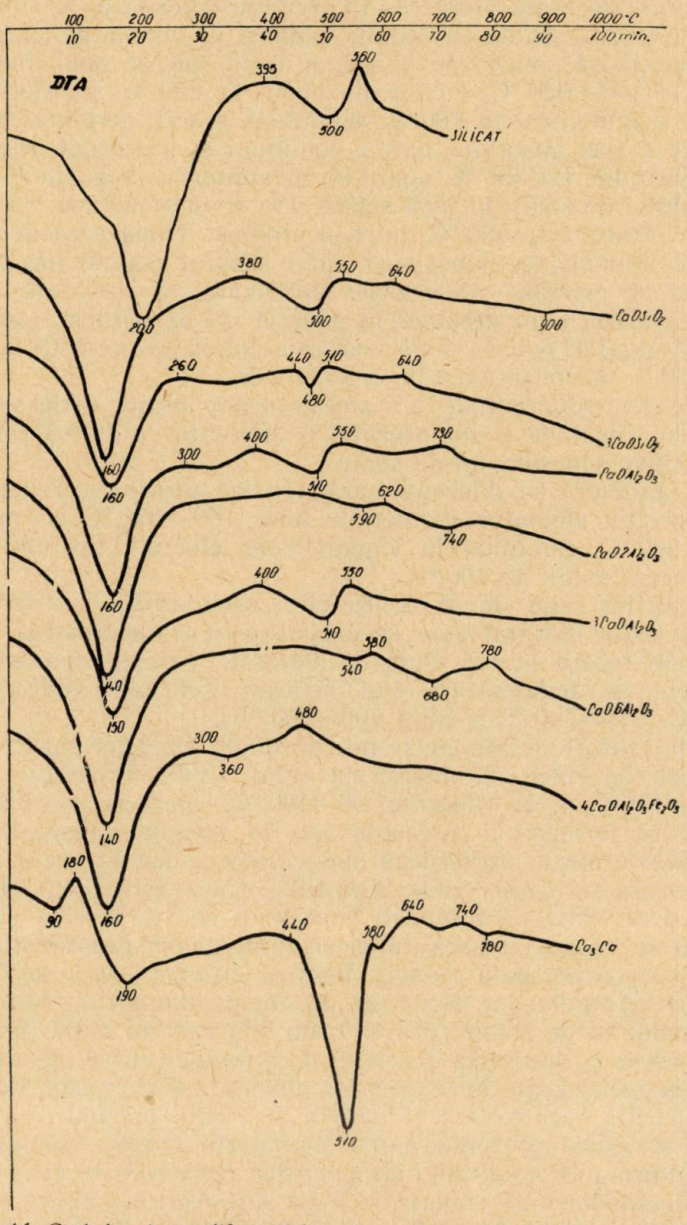


Fig. 4d. Curbele termodiferențiale ale amestecurilor dintre compușii sintetizați și soluții de silicat de sodiu.

În *figura 5* se arată pierderea în greutate suferită de silicatul de sodiu și de amestecurile acestuia cu ceilalți compuși în funcție de temperatură.

Se constată că soluția de silicat de sodiu pierde apa absorbită și de constituție la 100—320 °C, cu un maximum la 200 °C. Pierderea apei este marcată de o inflexiune la 160 °C delimitînd practic terminarea procesului de eliminare a apei absorbite, care e continuat și accentuat prin eliminarea apei de constituție. La 395 °C apare un maximum care poate fi atribuit formării silicatului de sodiu în fază solidă care se descompune la circa 500 °C, iar apoi se formează la 560 °C din nou produse. După această temperatură produsul se înmoaie, se topește și apare efectul endotermic caracteristic.

În ceea ce privește mineralele sintetizate și calcinate se observă (*fig. 4 c*) că acestea nu prezintă în general efecte termice, excepție făcînd $Ca(OH)_2$ și $Mg(OH)_2$ care după cum este cunoscut prezintă la 600 și respectiv la 450 °C efecte pronunțate endotermice.

Curbele termodiferențiale ale amestecurilor dintre mineralele sintetice și soluția de silicat de sodiu prezintă o diferență calitativă față de mineralele respective sau silicatul de sodiu.

Se pot enumera ca diferențe caracteristice tuturor probelor :

— dispariția efectului endotermic între 160—320 °C cu minim caracteristic la 200 °C, rămînînd în vigoare doar efectul între 100—160 °C cu un minim caracteristic la 160 °C ;

— dispariția celui de al doilea efect endotermic caracteristic pentru silicatul de sodiu hidratat care se explică prin transformarea hidrogelului de silice prin reacții în noi compuși hidratați, care se descompun în mai multe trepte la temperaturi mai ridicate (efectele endotermice între 400—500 °C, 500—700 °C și între 700—800 °C).

Nici unul dintre aceste efecte nu corespund efectelor caracteristice pentru hidroxizii de calciu și magneziu. Mai mult, în cazul amestecului $Ca(OH)_2 + SiO_3Na_2$, în intervalul 90—160 °C, apare un efect exoterm pronunțat, datorit formării în prezența apei la această temperatură a noilor compuși. Aceste efecte exotermice sînt caracteristice în cazul reacției silicatului de sodiu cu $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaOSiO_2$, $CaO \cdot SiO$, $Ca(OH)_2$ și aluminaților, ceea ce arată că compușii formați în aceste procese sînt apropiați din punctul de vedere al constituției și influențează proprietățile microscopice ale amestecurilor date. Astfel, viteza de întărire este în legătură directă cu formarea hidrogelurilor de calciu, de siliciu, magneziu, aluminiu, în prezența hidroxidului de sodiu (provenit din silicatul de sodiu prin disociere) printr-un proces de hidroliză accelerat de ultimul. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale amestecurilor studiate, evidențiază, după cum s-a arătat, dispariția caracterului silicatului de sodiu, precum și a mineralelor sintetizate și indică prezența noilor formațiuni chimice complexe care se formează în urma interacțiunii hidrogelurilor. Spectrele de absorbție în infraroșu ale mineralelor pure sintetizate și ale amestecurilor dintre acestea și soluția de silicat de sodiu cu modulul 2 și densitatea 1,48, au fost efectuate la un spectrofotometru U.R. 10 Zeiss, în pastile de bromură de potasiu (*fig. 6 a* și *fig. 6 b*).

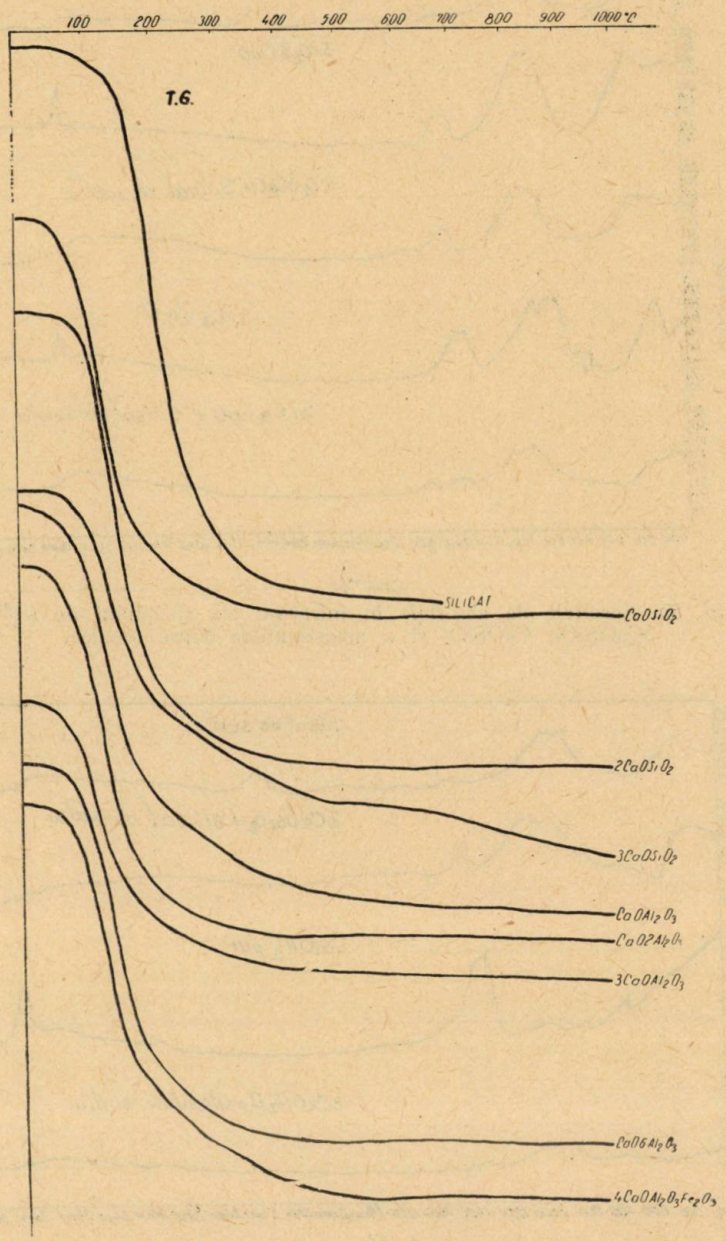


Fig. 5. Pierderea în greutate a amestecurilor dintre compușii sintetizați și soluția de silicat de sodiu, în funcție de temperatură.

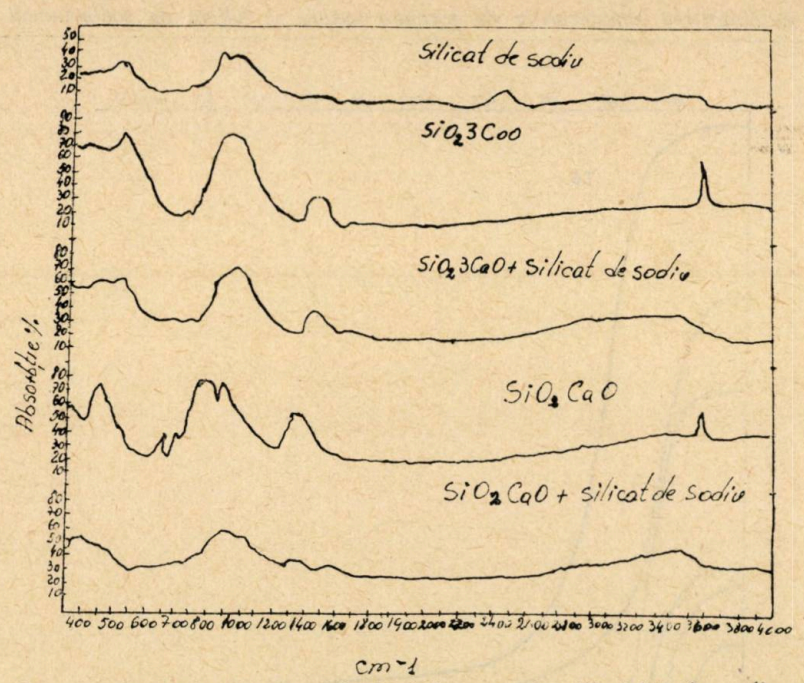


Fig. 6a. Spectrele de absorbție în infraroșu ale silicatului de sodiu, $3CaOSiO_2$, $CaOSiO_2$ și a amestecurilor dintre acestea.

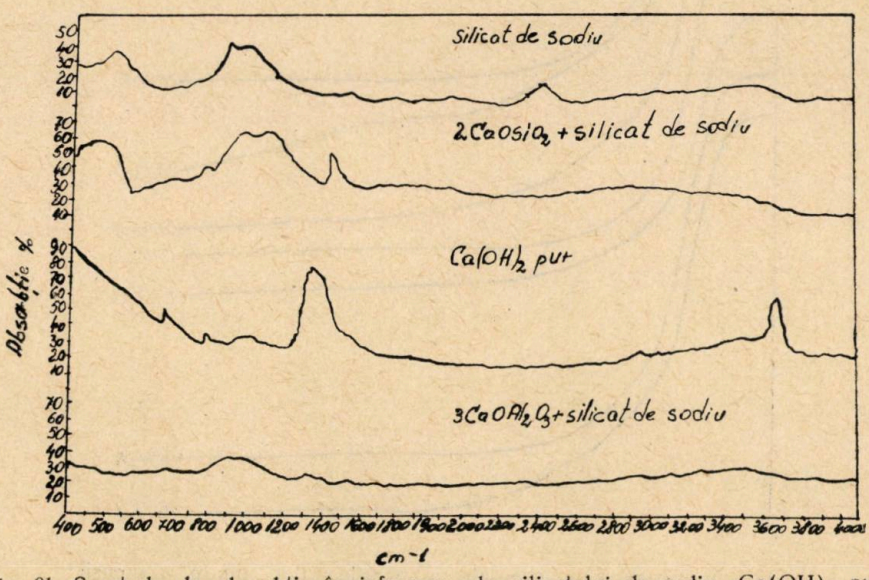


Fig. 6b. Spectrele de absorbție în infraroșu ale silicatului de sodiu, $Ca(OH)_2$ pur, amestec $SiO_2 2CaO$ + silicat de sodiu și $3CaOAl_2O_3$ + silicat de sodiu.

La analizarea curbelor de absorbție obținute la mineralele pure înainte și după reacția cu silicatul de sodiu se constată schimbări calitative la nivelul legăturilor moleculare.

Este caracterizată prezența benzilor de absorbție pentru grupările OH libere la 3 600 cm^{-1} și dispariția acestora în curbele amestecurilor dintre minerale și silicat de sodiu. Această dispariție arată că hidroxizii de Ca și Mg formați reacționează și dau alți compuși care nu mai conțin grupări OH libere.

Curbele de absorbție în infraroșu completează și sînt în concordanță cu constatările efectuate pe baza curbelor termodiferențiale, termogravimetrice și a celorlalte determinări.

Analiza röntgenografică s-a efectuat la difractometrul tip Tur M-61, cu contor Geiger-Müller sincronizat cu potențiometrul înregistrator. Difractogramele au permis identificarea atît a compușilor puri ($Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $2CaO \cdot SiO_2$; $CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot SiO_2$ etc.) cît și a compușilor noi formați, prin intercompararea diagramelor obținute (*fig. 7—9*).

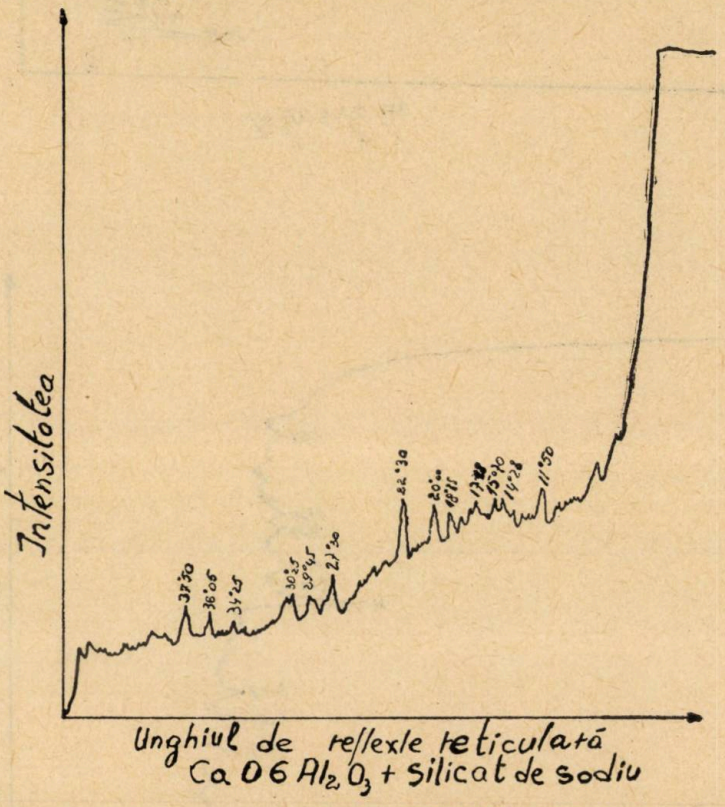


Fig. 7a. Difractograma amestecului $CaO6Al_2O_3$ + silicat de sodiu.

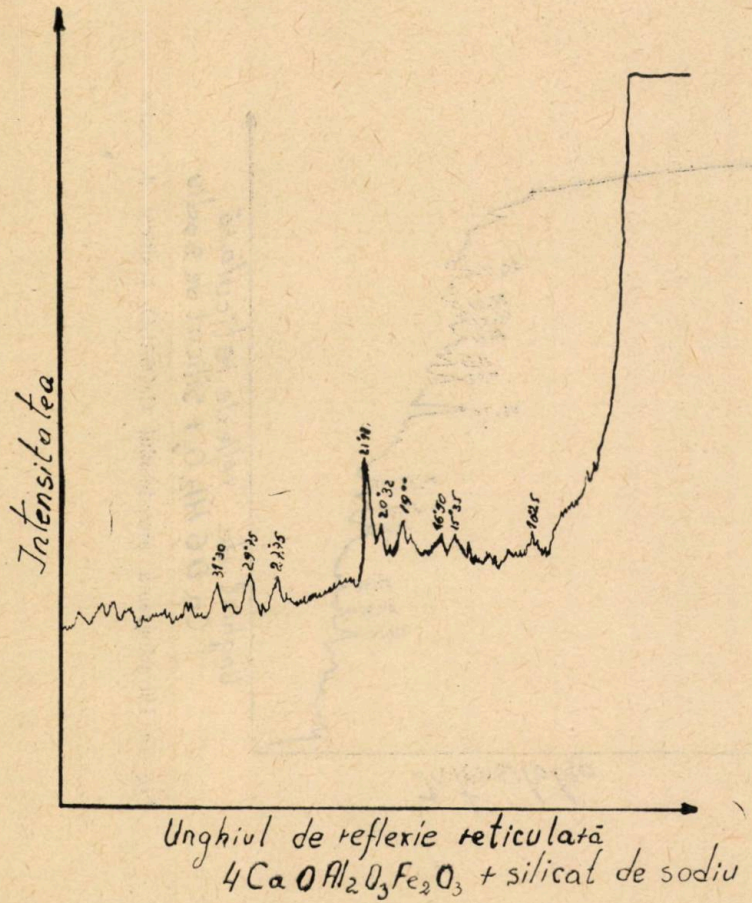


Fig. 7b. Difractograma amestecului $CaOAl_2O_3$ + silicat de sodiu.

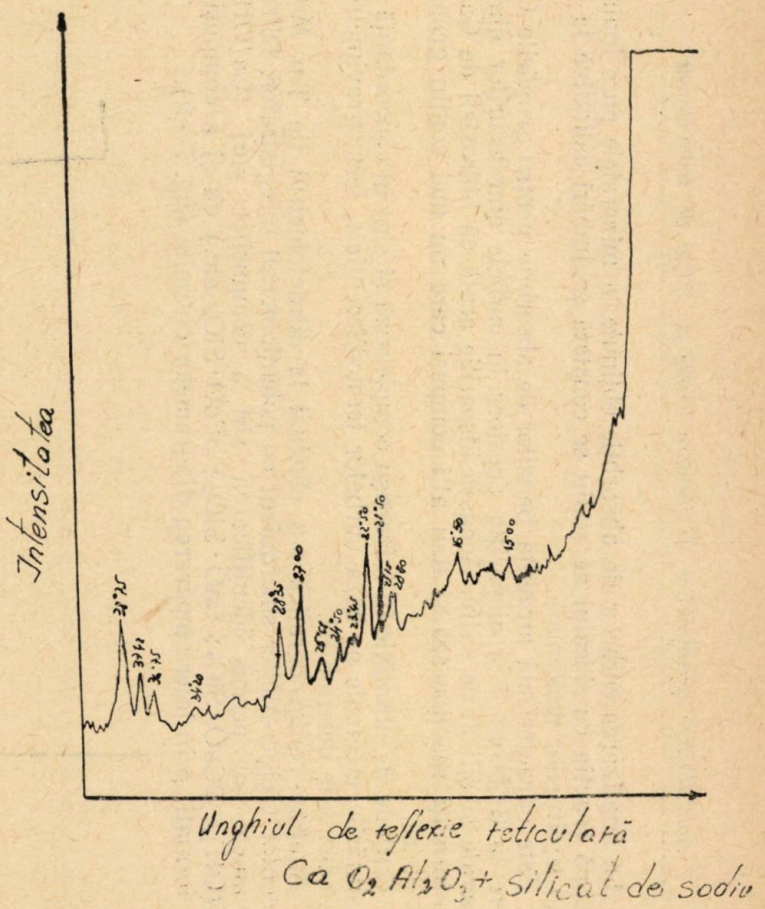


Fig. 7c. Difractograma amestecului $CaO2Al_2O_3$ + silicat de sodiu

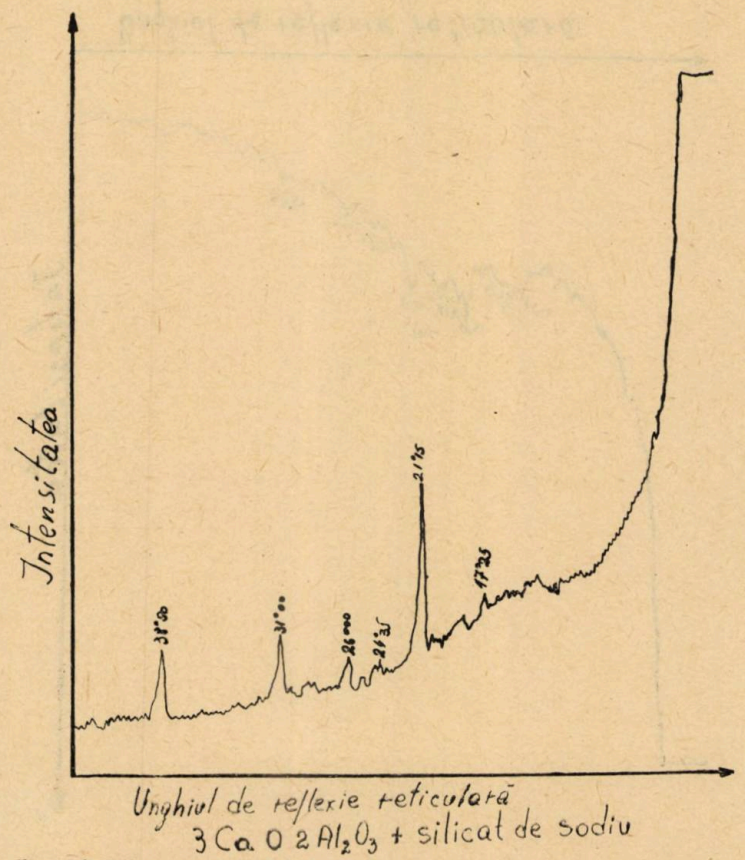


Fig. 7d. Difractograma amestecului $3CaOAl_2O_3$ + silicat de sodiu.

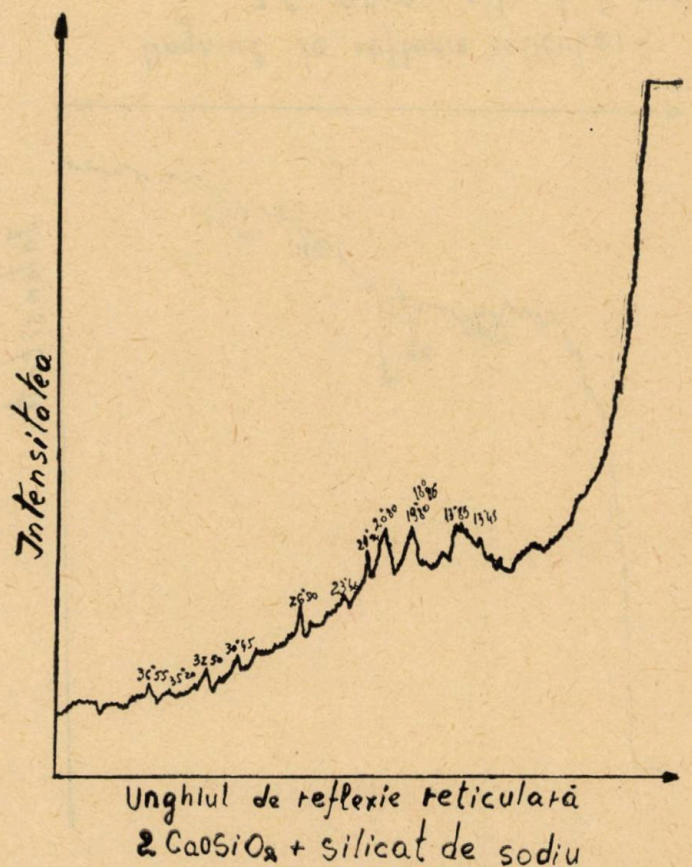


Fig. 7c. Difractograma amestecului $4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$ + silicat de sodiu.

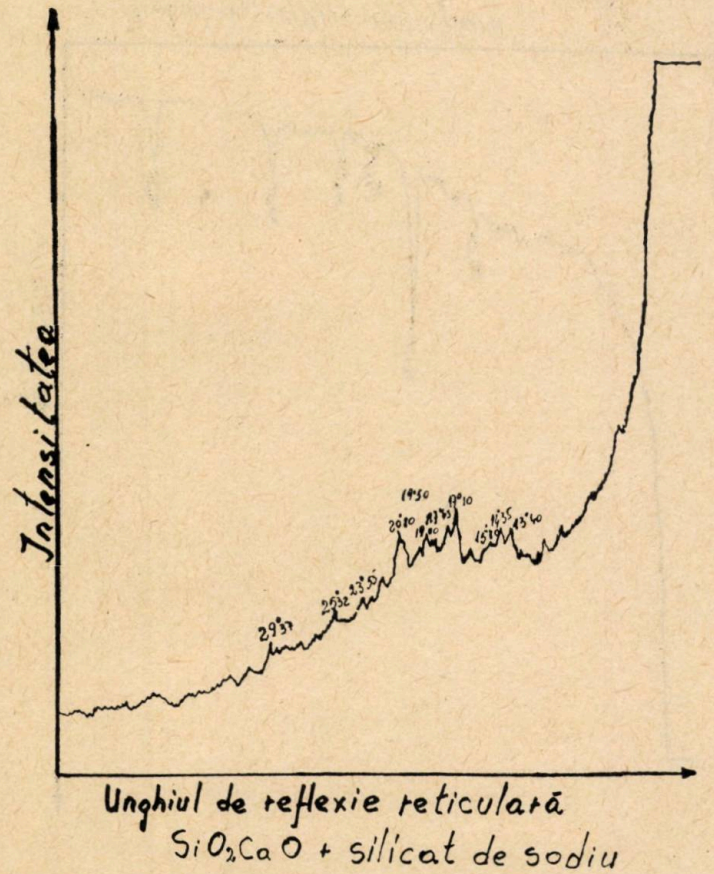


Fig. 8a. Difractograma amestecului SiO_2CaO + silicat de sodiu.

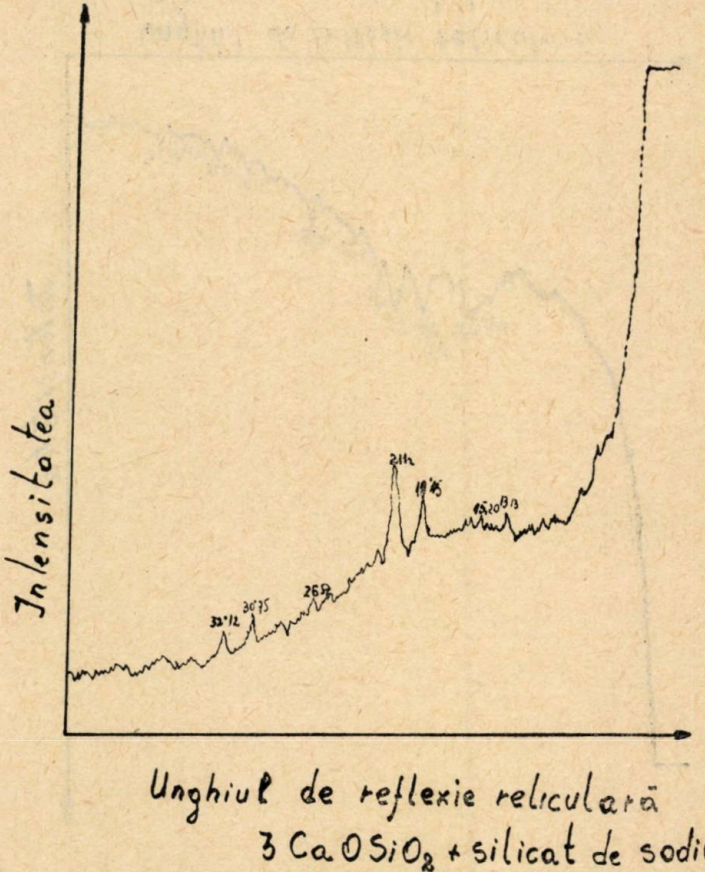


Fig. 8b. Difractograma amestecului $3CaOSiO_2$ + silicat de sodiu.

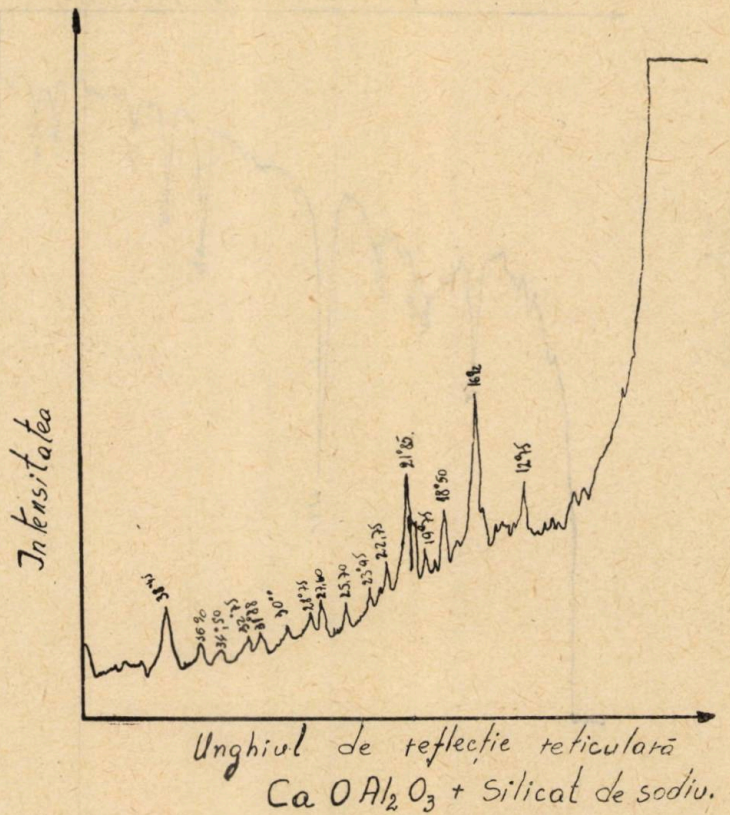


Fig. 8c. Difractograma amestecului $2CaOSiO_2$ + silicat de sodiu.

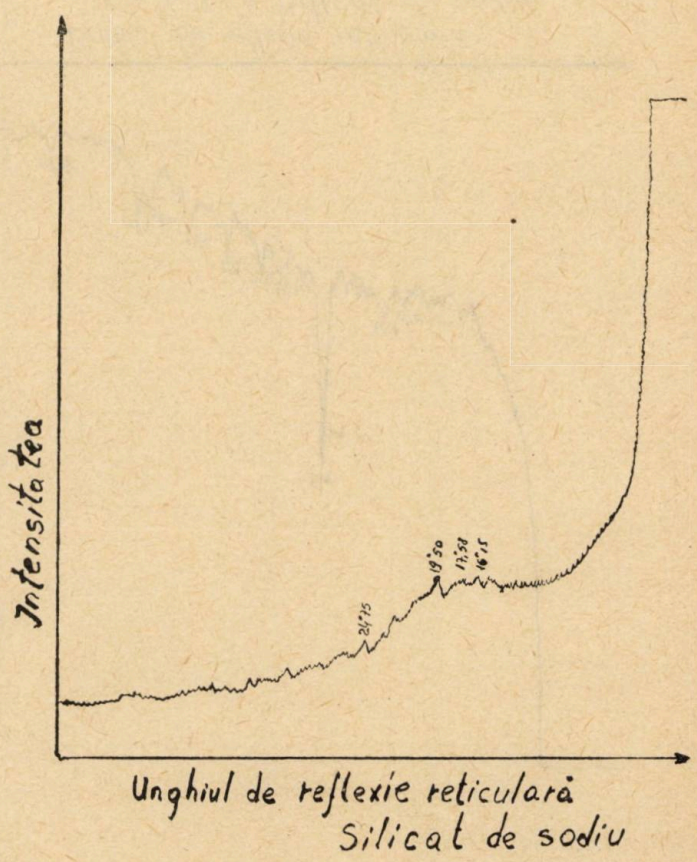


Fig. 8d. Difractograma silicatului de sodiu.

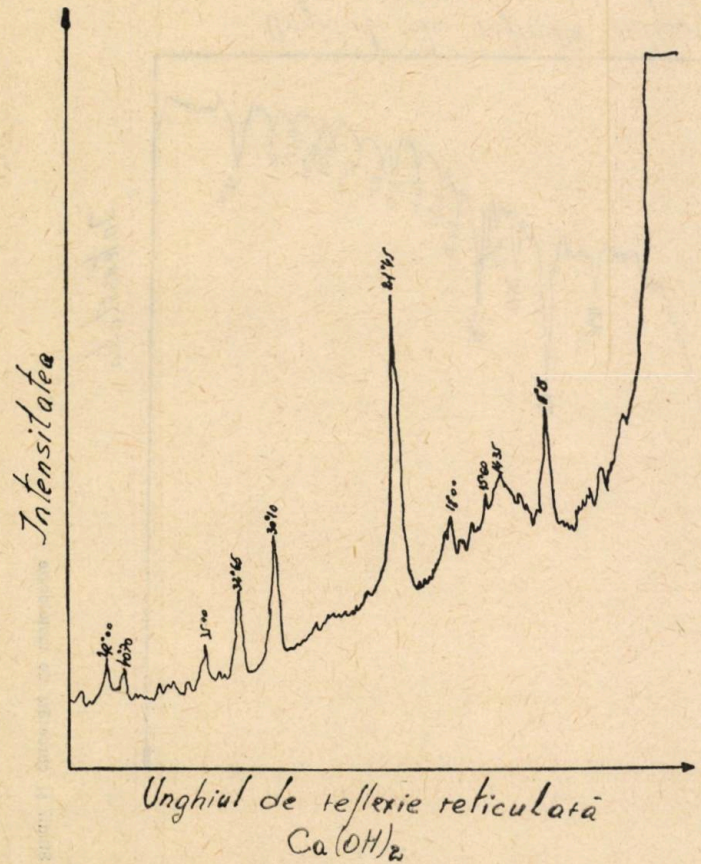


Fig. 9a. Difractograma $Ca(OH)_2$.

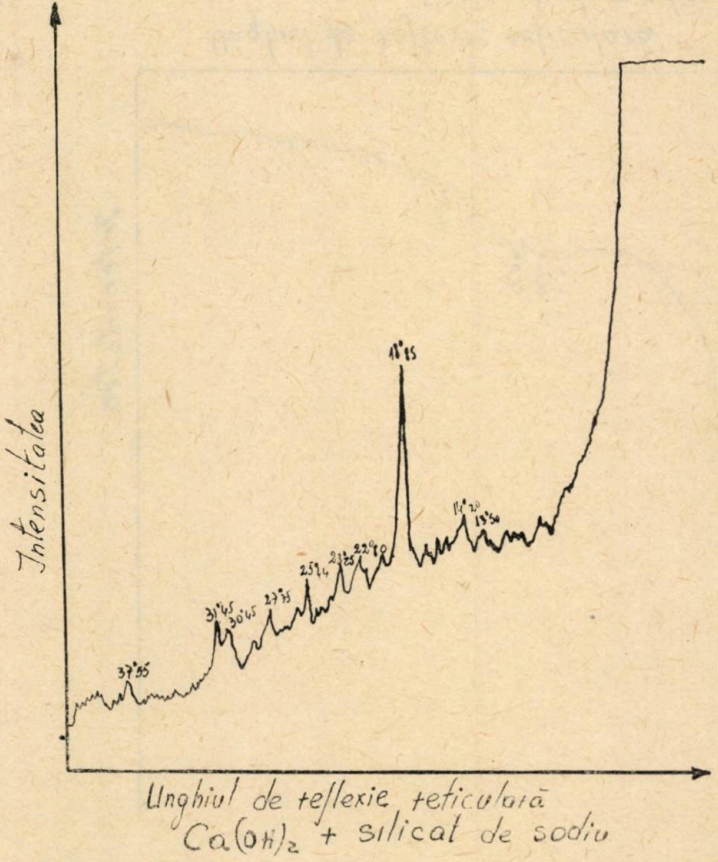


Fig. 9b. Difractograma amestecului $Ca(OH)_2$ + silicat de sodiu.

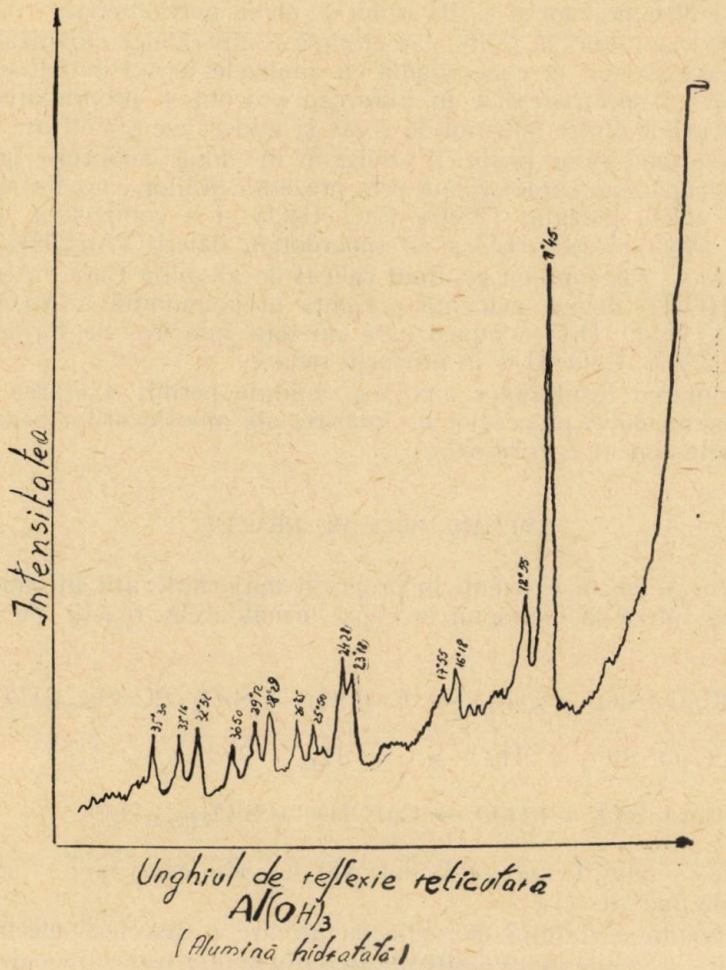


Fig. 9c. Difractograma aluminei hidratate.

In *figurile 10 a* și *10 b* se prezintă un grup de linii caracteristice cuprinse între nivelele 17—22°, care indică clar formarea hidrosilicaților de tipul $2SiO_2 \cdot CaO \cdot H_2O$. Ca urmare a reacțiilor dintre silicatul de sodiu și silicatul mono-, di- și tricalcic și $(Ca(OH)_2)$ [14], [15].

Difractogramele efectuate permit identificarea prezenței gipsitului $(Ca(OH)_2)$ liber precum și a silicatului de sodiu nereacționat.

Este de menționat că liniile caracteristice mineralelor sintetizate dispar. Aceste informații sînt în concordanță cu analizele termodiferențiale, termogravimetrice și spectrografice în infraroșu precum și proprietățile tehnice ale amestecurilor dintre silicatul de sodiu și mineralele sintetizate.

Grupa aluminaților poate fi divizată în două subgrupe principale. Prima subgrupă este caracterizată prin prezența liniilor caracteristice disilicatului de calciu hidratat $(2SiO_2 \cdot CaO \cdot H_2O)$ și a compușilor ternari de tipul $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$ și în subordonat, baierit $(Al(OH)_3)$.

In a doua subgrupă cu conținut ridicat de alumină $CaO \cdot 6Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $Al(OH)_3$ devine evidentă prezența predominantă a $Al(OH)_3$ și a $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$ compuși care nu dau întărire. Se formează subordonat și $2SiO_2 \cdot CaO \cdot H_2O$ în proporții reduse.

Confruntarea rezultatelor analitice obținute permit schițarea mecanismului și chimismului proceselor de întărire, ale amestecurilor bazate pe silicat de sodiu-ciment (zgură-oxizi).

MECANISMELE DE REACȚIE

Silicații de calciu existenți în proporții majoritate atît în cimenturi cît și în zgure suferă la contactul cu apa următoarele reacții de hidroliză

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + SiO_2 \cdot 2CaO_{(n-1)}H_2O \quad (1)$$

$$2CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + SiO_2 \cdot CaO \cdot H_2O \quad (2)$$

$$CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + SiO_{2\,(n-1)}H_2O \quad (3)$$

Se știe că soluțiile apoase de hidroxid de sodiu contribuie la accelerarea reacțiilor de mai sus (1).

In prezența silicatului de sodiu ca urmare a disocierii electrolitice în mediu apos a acestuia apare hidroxid de sodiu conform reacțiilor de mai jos :

$$nNa_2O\,mSiO_2 \rightarrow mSiO_3^{2-} + 2nNa^+ \quad (4)$$

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot H_2O + 2OH^- \quad (5)$$

$$2Na^+ + H_2O \rightarrow 2NaOH + 2H^+ \quad (6)$$

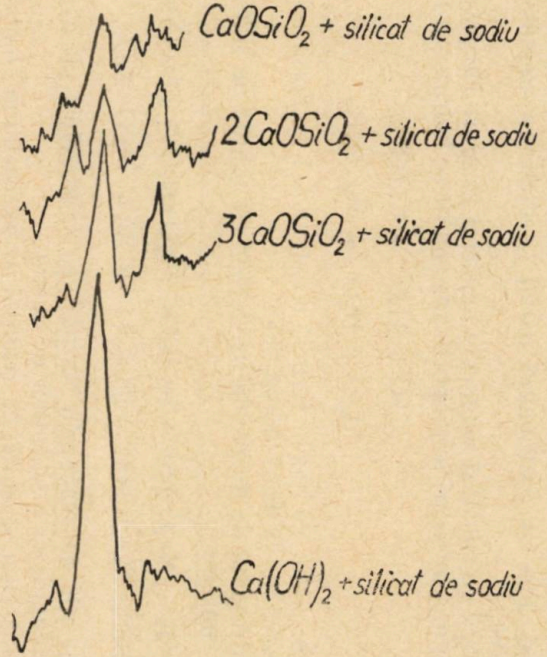


Fig. 10 *a* Intercompararea difractogramelor amestecurilor dintre silicatul de sodiu și silicații mono,di, tricalciu și $Ca(OH_2)$

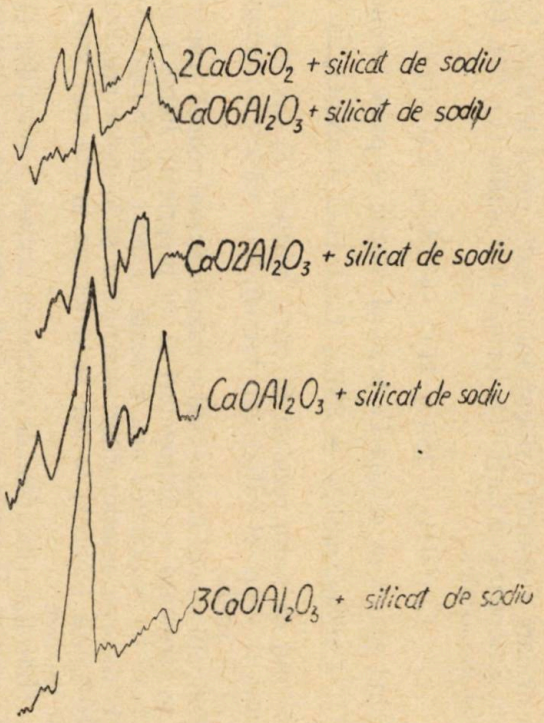

$2CaOSiO_2$ + silicat de sodiu
$CaO6Al_2O_3$ + silicat de sodiu
$CaO2Al_2O_3$ + silicat de sodiu
$CaOAl_2O_3$ + silicat de sodiu
$3CaOAl_2O_3$ + silicat de sodiu

Fig. 10 *b* Intercompararea difractogramelor amestecurilor dintre silicatul de sodiu și $3CaOAl_2O_3$, $CaOAl_2O_3$, $CaO2Al_2O_3$, $CaO6Al_2O_3$ și $2CaOSiO_2$.

Ca urmare a disocierii silicatului de sodiu gelul de silice format în reacția (5) reacționează cu $Ca(OH)_2$ format în reacțiile (1), (2), (3) cu formare de silicat monocalcic.

$$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow 2SiO_2 \cdot CaO \cdot H_2O \quad (7)$$

Ținînd seama de relația IV această reacție se poate formula

$$Ca(OH)_2 + nNa_2O\, mSiO_2 \rightarrow 2SiO_2 \cdot CaO \cdot H_2O + nNa_2O_{m-2} \cdot SiO_2 \quad (8)$$

Silicatul de sodiu rezultat în urma reacției (8) are mai puțin SiO_2 în constituția sa decît cel inițial, constatîndu-se o scădere a modulului soluțiilor de silicat de sodiu.

Disilicații monocalcici avînd o bazicitate mai redusă (raport $CaO/SiO_2 < 1{,}5$) se formează ca hidrogeluri și au proprietăți liante superioare celorlalți silicați cu bazicitatea mai ridicată (raport $CaO/SiO_2 > 1{,}5$) [1].

Solidificarea amestecurilor, miezurilor și formelor preparate din silicat de sodiu-zgură (ciment) la aer se datorește în cea mai mare parte următoarelor procese :

— Hidroliza silicaților de calciu ca urmare a reacțiilor (1), (2) și (3) arătate anterior. Datorită acestui fapt concentrația și densitatea soluției de silicat de sodiu crește ceea ce antrenează o mărire a vîscozității soluției care trece progresiv în stare solidă, asigurînd autoîntărirea întregului amestec.

— Disilicatul de sodiu hidratat care rezultă din reacția (8) se formează ca geluri lipicioase care aderă de grăunții de nisip, întregul amestec căpătînd plasticitate ridicată. Gelurile de silicat de calciu cristalizează treptat devenind dure și contribuind astfel la întărirea treptată a amestecurilor respective.

Oxizii de calciu și magneziu existenți în zgure (în proporții de 2—12%) și cimenturi adeseori în proporții însemnate se hidratează în contact cu apa :

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$$

Hidroxidul de calciu format reacționează conform relațiilor (7) și (8) cu formare de disilicat monocalcic.

Hidroxidul de magneziu în contact cu soluția de silicat de sodiu suferă reacții similare :

$$Mg(OH)_2 + Na_2O\, mSiO_2 \rightarrow SiO_2 \cdot MgO \cdot H_2O + nNa_2O\, m{-}1\, SiO_2 \quad (9)$$

$$SiO_2 \cdot MgO \cdot H_2O + 2NaOH \rightarrow SiO_2 \cdot MgO \cdot Na_2O \cdot H_2O + H_2O \quad (10)$$

Silicații de magneziu formați ca hidrogeluri cu capacitatea de liere asemănătoare cu a silicaților de calciu.

După cum se arată, ca rezultat al interacțiunii chimice a hidrogelurilor rezultate se formează silicați hidratați de calciu și magneziu precum și combinații ternare de tipul $SiO_2 \cdot MgO \cdot Na_2O \cdot H_2O$ care cristalizează cu viteze

diferite, în funcție de concentrația de hidroxizi de sodiu și deci de modulul soluțiilor de silicat de sodiu.

În *figura 1 c* se arată că viteza de întărire a silicatului bicalcic, în reacția cu silicatul de sodiu, crește paralel cu creșterea modulului ultimului. Din acest motiv se poate conclude că reacțiile de bază care produc întărirea sînt reacțiile (8) în care se formează silicați hidratați de calciu și magneziu.

Hidroxidul de sodiu are un rol accelerator al hidrolizei silicaților de calciu, dar contribuie la solubilizarea compușilor ce se formează, din care motive scăderea modulului la soluțiile de silicat de sodiu utilizate conduce la viteze de întărire mai reduse.

Aluminații de calciu existenți în zgure și cimenturi metalurgice, în prezența apei suferă o reacție de hidratare urmată de hidroliză:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O \quad (11)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 \cdot H_2O \quad (12)$$

Hidroxidul de sodiu rezultat ca urmare a disocierii silicatului de sodiu (reacția 6) accelerează reacția de hidroliză și reacționează cu $Al(OH)_3$ format astfel:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow AlO_2Na + 2H_2O \quad (13)$$

$Ca(OH)_2$ reacționează așa cum s-a arătat anterior.

În mod similar se petrece hidratarea și hidroliza compușilor $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ și $CaO \cdot 6Al_2O_3$ care există în proporții mari în cimenturile aluminoase, cu singura deosebire că apa pusă în libertate este în cantitate mai mare:

$$6Al_2O_3 + 12NaOH \rightarrow 12AlO_2Na + 6H_2O \quad (14)$$

De asemenea în prezența silicatului de sodiu aluminații de calciu reacționează și sub forma următoare:

$$n Na_2O\, m SiO_2 + 2Al(OH)_3 \rightarrow m SiO_2\, n Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O \quad (15)$$

Compusul ternar format nu contribuie la realizarea întăririi finale a produselor formate.

Dacă aluminatul tricalcic existent în zgure și cimenturi metalurgice contribuie la realizarea întăririi datorită proporțiilor mari de CaO din molecula sa, compușii $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$ și Al_2O_3, prezenți în cimenturile aluminoase, anihilează capacitatea de întărire în reacție cu silicatul de sodiu din următoarele motive:

— aluminații de sodiu formați sînt ușori solubili în mediu de reacție;

— în urma reacțiilor (14) și (15) apare apă care diluează mediul în care se petrece reacția;

— formarea compușilor ternari de tipul $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$ care nu au proprietăți liante și care scad concentrația SiO_2.

În aceste condiții timpul de întărire tinde spre infinit iar rezistențele spre zero.

Din aceste motive, așa cum s-a constatat în practică [13], cimenturile aluminoase nu pot fi utilizate în reacția cu silicatul de sodiu pentru obținerea amestecurilor de formare fluide.

Feroaluminatul tetracalcic component al zgurilor și cimenturilor metalurgice hidrolizează în prezența apei în felul următor:

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + mH_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + CaO \cdot Fe_2O_3\, m\text{—}6H_2O \quad (16)$$

Aluminatul tricalcic format reacționează conform relațiilor (12) și (13) și contribuie la realizarea întăririi.

Feritul de calciu se hidrolizează conform reacției:

$$CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Fe(OH)_3 + H_2O \quad (17)$$

Hidroxidul de calciu format reacționează așa cum s-a arătat anterior formînd silicați de calciu.

După cum se poate vedea în figura 1 b feroaluminatul tetracalcic contribuie la realizarea întăririi în reacția cu silicatul de sodiu.

Procesele de întărire care au loc în fază eterogenă, în reacția silicatului de sodiu cu zgurile și cimenturile, sînt deosebit de complexe, toți componenții acestora participînd la realizarea unei structuri spațiale cu rezistență ridicată.

CONCLUZII

1. Solidificarea amestecurilor de formare pe bază de silicat de sodiu-ciment (zgure) se datorește transformării silicaților tricalcic, bicalcic și monocalcic din zguri și cimenturi în disilicat de calciu ($2SiO_2CaO$), ca urmare a reacțiilor chimice care se petrec și deshidratării soluției de silicat de sodiu care are loc la hidroliza silicatului mono-, bi- și tricalcic.

2. Ceilalți componenți mineralogici ai cimenturilor și zgurelor și anume CaO, MgO, $4CaOFe_2O_3$ Al_2O_3, $3CaO$ Al_2O_3, $CaO \cdot Al_2O_3$, contribuie la realizarea întăririi proporțional cu cantitățile în care există în zgure și cimenturi.

Ca urmare a acestei constatări se poate prevedea posibilitatea obținerii de amestecuri de formare autoîntăritoare, pe bază de silicat de sodiu și oricare dintre compușii sus menționați.

3. Compușii aluminoși $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO6Al_2O_3$ și Al_2O_3 nu conduc la reacții de întărire, iar prezența lor în zgură sau cimenturi contribuie la scăderea capacității de întărire a amestecurilor pe bază de silicat de sodiu-ciment-zgură (sau oxizi de calciu și magneziu).

BIBLIOGRAFIE

1. I. Teoreanu, (1967), *Tehnologia lianților și betoanelor*, București, Ed. didactică și pedagogică, p. 161, p. 240.
2. P. V. Cernogorov, (1959), *Liteinoie Proizvodstvo, 9*, p. 17.
3. K. D. Nekrasov, (1959), Jarouparnîi himiceski stoiki beton na jidkom stecle. Moscova, Goshimizdat.
4. F. I. Grigoriev, (1959), *Rastvorimoe Stecle*. Moscova, Promstroizdat.
5. R. K. Aller, (1959), *Kolloidnaia himia kremnezena i silicatov*, Gostroizdat. Moscova.
6. H. Taylor și L. Heller, (1951), *J. Chem. Soc.* p. 2397, (1952), p. 1018, 2535.
7. L. A. Manilov și S. I. Kluicovski, (1962), *Fizicescaia himia i himia Kremnia*. Moscova, Goshimizdat, p. 228.
8. P. Jelinek, (1968), *Slevarenstvi, 1*, p. 9.
9. P. V. Cernogorov, A. P. Nichiforov, (1965), *Liteinoie Proizvodstvo, 8*, p. 28.
10. R. Paulicek, (1967), *Slevarenstvi, 11*, p. 457.
11. L. Petrzela, (1967), *Slevarenstvi, 4—5*, p. 123.
12. K. Okahay-ashi (1968), *Imono Journal of Japan Foudryman's Soc. 5*, p. 449.
13. C. Cosneanu, (1968), *Noi amestecuri de formare utilizate în turnătorii, I.D.T.* — București.
14. V. I. Miheev, (1957), *Rentgenograficeshii ogredeliteli mineralov Gosgedtehizdat*. Moscova.
15. * * * (1966), *Tabelele ASTM*.

Lucrare primită la 5 martie 1969

CERCETĂRI PE MODEL RECE A GAZODINAMICII UNUI CUPTOR MARTIN DE 400 t

MARTHA SĂLCUDEAN, O. ADLER

Institutul de cercetări metalurgice, București

Gazodinamica în cuptorul Martin și în special evoluția flăcării este o problemă de importanță majoră, deoarece de ea depinde atît generarea de căldură cît și îndepărtarea gazelor care se răcesc de pe suprafața băii și înlocuirea lor cu jetul proaspăt.

Studiul gazodinamic al cuptorului Martin, insuflarea prin lănci și uzura, au fost studiate pe un model rece.

S-a utilizat metoda chimică pentru studiul gazodinamic, iar uzura s-a materializat prin modele de stropire.

S-a analizat și s-au tras concluzii asupra influenței poziției arzătorului, a poziției și debitului prin lănci, atît în privința evoluție flăcării cît și a uzurii.

Gazodinamica în cuptorul Martin și în special evoluția flăcării este o problemă de importanță majoră, deoarece de ea depinde atît generarea de căldură cît și îndepărtarea gazelor care se răcesc de pe suprafața băii și înlocuirea lor cu jetul proaspăt.

Deci controlul aerodinamicii flăcării înseamnă atît controlul combustiei cît și al proceselor de transmitere de căldură.

Pentru a mări productivitatea unui cuptor Martin trebuie mărită cantitatea de căldură introdusă și îmbunătățit randamentul termic al cuptorului.

Creșterea consumului de combustibil fără îmbunătățirea transmisiei de căldură înseamnă supraîncălzirea canalului vertical deci uzură prematură. Din acest motiv, mărirea cantității de căldură introdusă este condiționată în mod obligatoriu de accelerarea proceselor de transmisie de căldură, ceea ce este legat de procesele de combustie și de mișcarea gazelor.

Deci, pe de-o parte, pentru a mări cantitatea de căldură introdusă, trebuie accelerat procesul de combustie, ceea ce aduce cu sine concentrarea temperaturilor maxime la puntea de foc, deoarece gazele arse care părăsesc camera de ardere nu trebuie să depășească 1 600—1 650 °C, pe de altă parte, pentru a intensifica procesul de transmisie de căldură, cedarea căldurii către baie trebuie să fie cît se poate de uniformă.

Evoluția flăcării este dependentă și de faza de elaborare în care se găsește cuptorul.

Astfel, în timpul încărcării și a topirii, căldura fiind transmisă mai mult prin convecție, flacăra trebuie să fie cu impuls mare și poate fi mai scurtă ; după ce baia este topită este necesară o flacără lungă și luminoasă, deoarece radiația are o pondere mult mai mare în căldura totală transmisă.

Studiul gazodinamic al cuptorului Martin, al insuflării și al uzurii s-a realizat pe un model rece. S-a modelat cuptorul Martin de 400 t la scara de 1/20.

În *figura 1* se vede fotografia instalației de studiu pe model constînd din cuptorul propriu zis, sistemele de alimentare ale fluidelor de lucru și aparatele de măsură aferente.

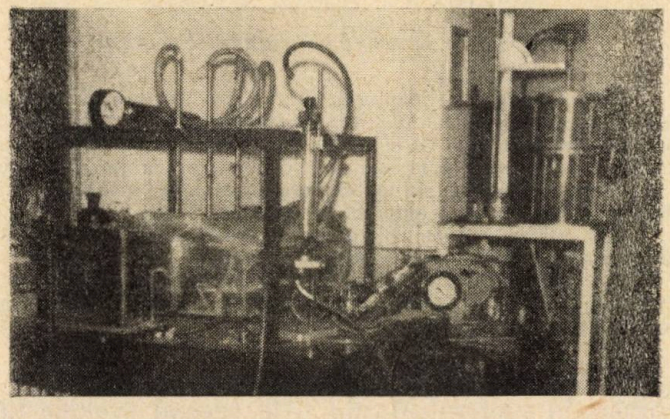


Fig. 1. Instalația de studiu pe model a cuptorului Martin.

Cuptorul propriu zis este constituit din următoarele părți :
— spațiu de elaborare,
— capul de ardere,
— camera de zgură,
— camera regeneratoare,
— bolta demontabilă.

S-a lucrat cu patru fluide de lucru :

1) Jetul prin arzător a fost materializat de un jet de bioxid de carbon. S-a ales bioxid de carbon din considerentul că este ușor analizabil. Poziția arzătorului față de model se poate modifica atît pe verticală, unghiular cît și în adîncimea cuptorului.

2) Fluidul care materializează aerul de combustie este alimentat de la rețeaua de aer comprimat în canalul vertical.

Pentru a realiza o repartiție uniformă a aerului alimentarea se face printr-o sită de stiplex.

3) Degajarea oxidului de carbon din baie s-a materializat prin aer insuflat prin vatra constituită de o placă de pîslă. S-a folosit pîslă, deoarece

s-a considerat că degajarea bulelor de aer cu caracter continuu și neuniform prin întreaga masă a lichidului reproduce mult mai bine fenomenul fizic real decît jeturi matematic repartizate, cu caracter discret.

4) Jetul prin lănci a fost materializat prin aer insuflat prin lănci prin bolta modelului.

Criteriile de similitudine aplicate la studiile efectuate în cursul cercetărilor noastre au fost următoarele :

1. Criteriul de similitudine al lui Reynolds :

$$R_e = \frac{W \cdot \rho l}{\eta} = \text{constant}$$

unde :

ρ este densitatea,
W — viteza,
l — dimensiunea liniară caracteristică
η — vîscozitatea.

2. Criteriul de similitudine al lui Froude :

$$F_r = \frac{W^2}{gl} = \text{constant}$$

unde :

g este accelerația gravitațională.

3. Criteriul de similitudine al lui Froude modificat :

$$F_{r_{mod}} = \frac{\rho \text{ gaz } W \text{ gaz}}{\rho \text{ lich} \cdot g \cdot l} = \text{constant.}$$

In alegerea criteriilor s-a ținut seama de cele două teoreme de bază ale similitudinii :

— obligativitatea respectării similitudinii geometrice ;

— necesitatea de a respecta numai criteriile de similitudine determinante.

Rezultă că la alegerea criteriilor de similitudine trebuie judecat fiecare fenomen fizic în parte. In cazul în care forțele de impuls și cele de inerție sînt preponderente este recomandabil a modela respectînd criteriul lui Froude și Froude modificat.

In cazul în care forțele de frecare sînt preponderente, este recomandabil a se respecta criteriul lui Reynolds sau al lui Euler.

Astfel, debitul de aer care materializează aerul de combustie a fost modelat cu criteriul lui Euler.

Debitul prin arzător a fost modelat cu criteriul lui Froude.

Pentru determinarea debitului prin lănci s-a folosit criteriul lui Froude modificat.

Pentru modelarea degajării oxidului de carbon s-a lucrat cu criteriul lui Reynolds.

Pentru studiul mișcării gazelor în cuptor s-a folosit o metodă chimică cu trasor. După ce s-au reglat debitele fluidelor de lucru și după stabilirea

regimurilor, s-au efectuat analize chimice în lungul, în latul și în adîncimea cuptorului.

Prelevarea probelor s-a efectuat cu o sondă gradată, sonda introducîndu-se treptat la diferite adîncimi.

Parametrii care au variat în timpul experimentărilor au fost următorii:

1 — poziția axială a arzătorului,

2 — influența lăncilor din punctul de vedere al debitului și al amplasării.

În *figura 2* sînt notate punctele unde au fost efectuate măsurătorile de la I la XI în lungul cuptorului, cu cifre romane „prim", punctele de măsură de o parte și de alta a axei geometrice a cuptorului.

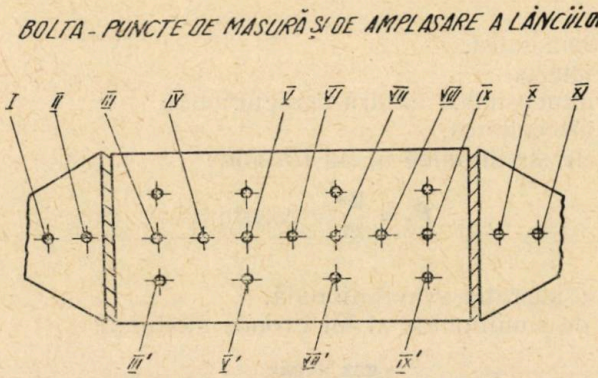


Fig. 2. Punctele de măsură în lungul cuptorului.

În *figura 3* sînt arătate punctele de măsură în adîncimea cuptorului notate cu cifre arabe de la 1 la 6.

Analizele chimice au fost efectuate cu un analizor chimic semiautomat de CO_2 tip Maihak. Rezultatele au fost reprezentate grafic ilustrînd variația concentrației de CO_2 în adîncimea cuptorului. Din aceste diagrame axa jetului se determină luînd în considerație concentrația maximă de bioxid de carbon. Se consideră ca evoluție mai favorabilă a jetului, aceea evoluție care asigură o absorbție cît se poate de rapidă a aerului de combustie, urmată de o concentrație cît mai constantă a bioxidului de carbon în lungul băii.

S-a studiat evoluția jetului pentru amplasarea la adîncimea maximă a arzătorului și la jumătatea adîncimii maxime, fără lănci, cu lănci cu diferite amplasări și la diferite debite.

În toate cazurile amplasarea retrasă a arzătorului a dat evoluții mai favorabile a jetului.

În *figurile 4* și *5* sînt reprezentate evoluțiile jeturilor în lungul cuptorului cu lănci, amplasate concentrat și distanțat.

Pentru a studia influența poziției lăncilor s-au reprezentat jeturi fără lănci și diferite amplasări ale lăncilor pe aceeași diagramă pentru diferite

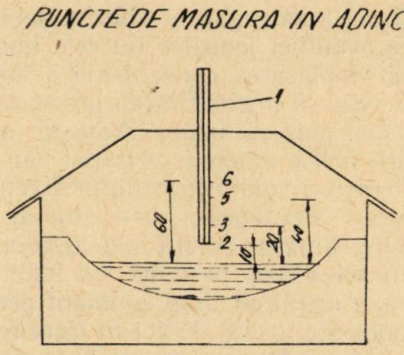


Fig. 3. Punctele de măsură în adîncimea cuptorului.

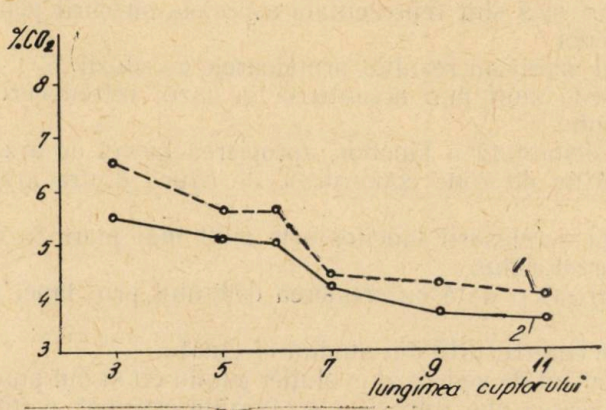


Fig. 4. Evoluția jetului în lungul cuptorului cu lănci amplasate în pozițiile II, V, VII, IX.

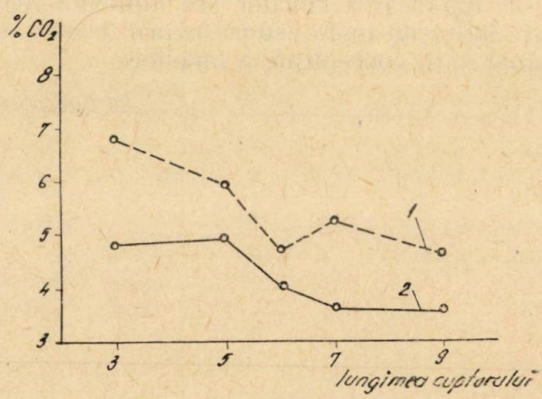


Fig. 5. Evoluția jetului în lungul cuptorului cu lănci amplasate în pozițiile IV, V, VII, VIII.

poziții ale arzătorului și diferite debite prin lănci. Influența poziției lăncilor asupra evoluției jeturilor nu este importantă. Pentru poziția retrasă a arzătorului amplasarea concentrată a lăncilor dă o evoluție mai favorabilă.

Se știe că intensificarea proceselor de elaborare prin insuflare de oxigen prin lănci mărește uzura. Această mărire a uzurii are loc parțial din cauza stropirii bolții, datorită agitației băii cauzate de insuflare.

Pentru a studia locurile preferențiale de uzură, gradul ei pentru diferite amplasări ale lăncilor, s-a studiat stropirea pentru diferite regimuri de insuflare, diferite poziții ale arzătorului și diferite amplasări ale lăncilor.

În acest scop pe boltă s-a fixat o sugativă, s-a așezat bolta pe cuptor. Bolta s-a menținut timp constant pentru fiecare regim. Pe sugativă au apărut zonele de uzură. Astfel în *figurile 6* și *7* se vede aspectul stropirii la amplasarea în adîncime maximă a arzătorului și la jumătatea ei.

În *figurile 8* și *9* sînt reprezentate aspectele stropirii pentru amplasări diferite ale lăncilor.

Din studiul uzurii au rezultat următoarele concluzii:

1. Uzura este mult mai accentuată în cazul întroducerii în adîncime mare a arzătorului.

2. Poziția distanțată a lăncilor, apropierea lancei de arzător, au drept consecință apariția de zone concentrate de uzură dintre arzător și prima lance.

3. Influența amplasării lăncilor este mult mai mare în cazul introducerii adînci a arzătorului.

4. Uzura crește o dată cu creșterea debitului prin lănci în mod considerabil.

Concluziile care rezultă din studiul efectuat:

Atît din punctul de vedere al evoluției jetului cît și din punctul de vedere al uzurii, amplasarea mai retrasă a arzătorului este net avantajoasă.

Debitul prin lănci are influență redusă asupra evoluției jetului, dar are influență mare asupra uzurii, care crește în mod accentuat cu creșterea debitului.

Amplasarea lăncilor are influență redusă asupra evoluției jetului, dar are influență mare asupra uzurii. Uzura este mult mai accentuată în cazul amplasării concentrate a lăncilor.

Lucrare primită la 12 martie 1969.

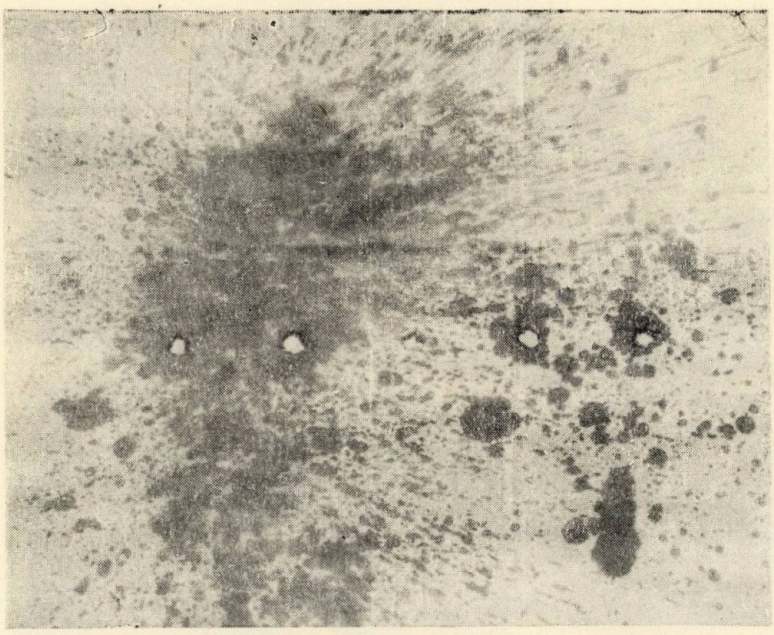


Fig. 6. Aspectul stropirii la amplasarea în adîncimea maximă a arzătorului.

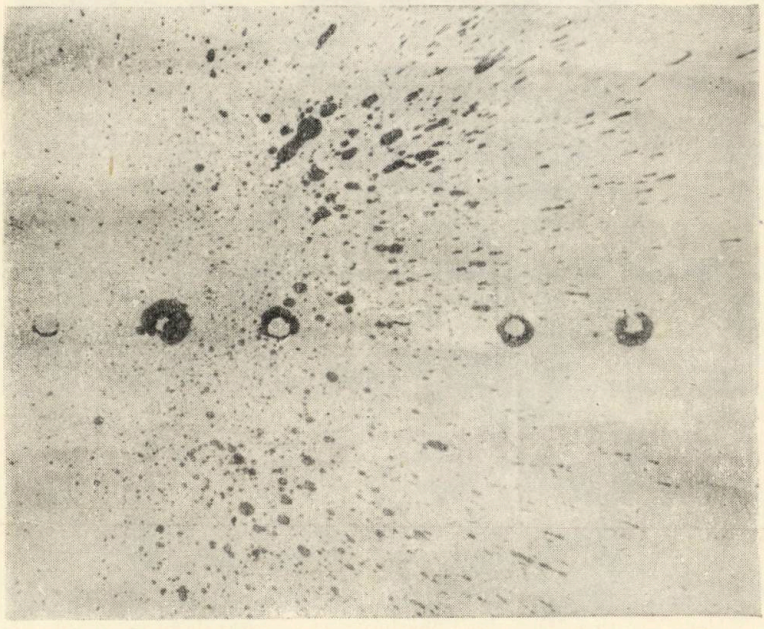


Fig. 7. Aspectul stropirii la amplasarea arzătorului de 1/2 din adîncimea maximă.

Fig. 8. Aspectul stropirii la amplasarea concentrată a lăncilor.

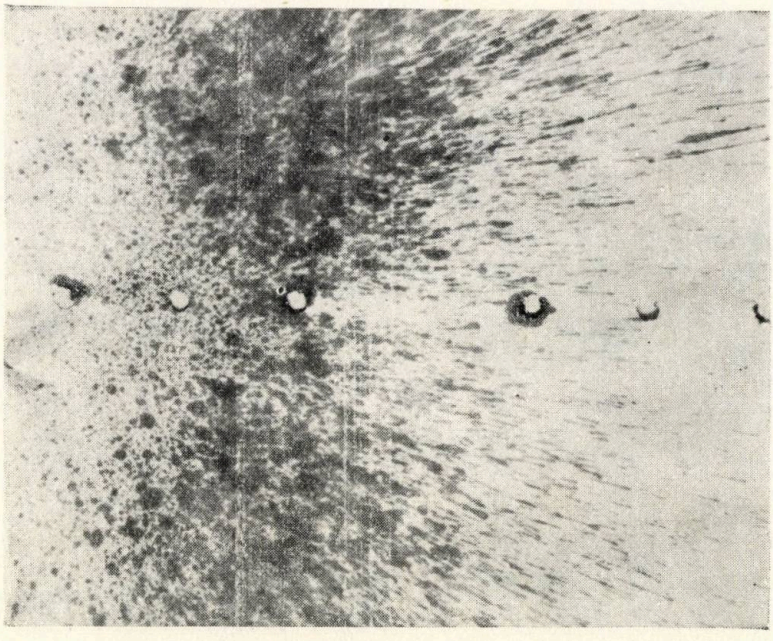


Fig. 9. Aspectul stropirii la amplasarea distanțată a lăncilor.

STUDIUL PARAMETRILOR STATISTICI AI CARACTERISTICILOR MECANICE LA ŞARJE DIN OŢEL BETON CU PROFIL VARIABIL

L. BOLEANŢU, I. DOBRE, AL. DIMITRIU

Institutul politehnic, Timişoara

Extinderea folosirii oţelurilor cu rezistenţă superioară şi cu diametru mare (ϕ 40 ... 60 mm) la elemente din beton armat, permite o însemnată reducere a consumului specific de oţel beton şi a costului construcţiei. Problema acestei extinderi impune însă o îmbunătăţire a calităţii oţelurilor şi necesită pe de o parte, asimilarea întregului sortiment de oţeluri spre diametre din ce în ce mai mari, şi experimentarea de noi tipuri de oţeluri cu rezistenţă superioară, iar pe de altă parte obţinerea unor sortimente de oţel cu caracteristici mecanice garantate într-un cîmp de dispersie cît mai restrîns.

Lucrarea, prin studiul parametrilor statistici ai caracteristicilor mecanice, dă o metodică pentru caracterizarea corespunzătoare a cifrelor de rezistenţă, furnizînd date experimentale pentru oţeluri de diametre mari (ϕ 40 mm şi 60 mm).

1. INTRODUCERE

Metodele moderne de calcul folosite în construcţiile de beton armat, bazate pe o cunoaştere mai aprofundată a repartizării eforturilor, a variaţiei în timp a solicitărilor şi a comportării materialelor întrebuinţate în diverse regimuri de încărcare, utilizează coeficienţii de siguranţă din ce în ce mai mici, respectiv rezistenţe admisibile din ce în ce mai mari. Calculul capacităţilor portante după metoda stărilor limită, presupune de asemenea o cunoaştere riguroasă a caracteristicilor mecanice la materialele utilizate, în special a mărimilor considerate ca valori critice ale acestora.

Problema utilizării oţelurilor slab aliate, care să prezinte caracteristici de rezistenţă superioare, este legată pe de o parte de necesitatea experimentării şi asimilării unor noi tipuri de oţeluri eficiente din punct de vedere calitativ şi economic — în special în domeniul diametrelor mari — iar pe

de altă parte, de garantarea caracteristicilor mecanice de rezistență și plasticitate prescrise într-un cîmp de dispersie, de preferință cît mai mic.

Urmărind cel de-al doilea deziderat formulat mai sus, prezentul studiu se ocupă cu determinarea caracteristicilor mecanice de rezistență și plasticitate (σ_r, σ_c, δ_5, Z) la 31 șarje de oțel beton (OB 38 și PC 52), laminate la cald din OL 38 și 17 M 13, cu diametre de 40 și 60 mm. Deoarece numai valorile medii ale cifrelor de rezistență și plasticitate nu pot caracteriza complet sortimentul de oțel studiat s-a făcut o analiză statistică pe fiecare marcă de oțel și diametru, punînd la dispoziție o metodică de prelucrare și interpretare a cifrelor de rezistență obținute din încercări mecanice.

2. MATERIALE EXAMINATE

În vederea efectuării studiului parametrilor statistici s-au examinat 31 șarje de oțel beton cu profil neted și variabil, repartizate pe mărci de oțel și diametre astfel:

— 4 șarje laminate din oțel marca OL 38 cu diametrul ϕ 40 mm, cuprinzînd un număr de 44 buc. probe;

— 4 șarje laminate din oțel marca OL 38 cu diametrul ϕ 60 mm, totalizînd un număr de 81 buc. probe;

— 15 șarje laminate din oțel marca 17 M 13 cu diametrul ϕ 40 mm, însumînd 213 buc. probe;

— 8 șarje laminate din oțel marca 17 M 13 cu diametrul ϕ 60 mm, însumînd 97 buc. probe.

Pentru fiecare marcă de oțel (OL 38 și 17 M 13) și pentru fiecare diametru (ϕ 40 și 60 mm) s-au determinat, atît pe epruvete neprelucrate, cît și pe epruvete prelucrate, caracteristicile mecanice de rezistență (σ_r, σ_c) și de plasticitate (δ_5, Z).

3. ECHIPAMENT ȘI UTILAJE

3.1. Mașini pentru încercarea la tracțiune și parametrii metrologici

a) Pentru încercarea epruvetelor neprelucrate de ϕ 40 mm și prelucrate de ϕ 25 mm s-au folosit mașinile:

— Mașina universală de încercat cu pulsator, ZD 100 Pu, de 100 tf fabricație Werkstoffprüfmaschinen Leipzig, clasa de precizie 1.

— Mașina de tracțiune Mohr & Federhaff de 50 tf, clasa de precizie 1.

b) Pentru încercarea epruvetelor neprelucrate de ϕ 60 mm s-a folosit o mașină universală la tracțiune de 200 tf WPM Leipzig clasa de precizie 1.

3.2. Analiza erorilor la determinarea lui σ_r, σ_c, δ_5, Z

Considerînd cazul cel mai defavorabil, cînd toate erorile parțiale influențează rezultatul final în același sens, eroarea totală a funcției y se obține din relația

$$\Delta y = \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right| \cdot |\Delta x_i| \tag{1}$$

iar eroarea relativă, pe care o vom nota cu δ va fi

$$\delta = \frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{y} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right| \cdot |\Delta x_i| . \tag{2}$$

Aplicînd aceste relații la diferitele formule de calcul ale rezultatelor încercărilor, ținînd seama numai de erorile de măsurare accidentale — presupunînd pe cele sistematice eliminate — și de precizia celorlalte mărimi care se introduc în formule obținem :

a) *Rezistența de rupere* (σ_r)

$$\delta_{\sigma_r} = \frac{\Delta F_{max}}{F_{max}} + 2\frac{\Delta d_o}{d_o} + \frac{\Delta \pi}{\pi} \tag{3}$$

— la diametrul ϕ25 mm rezultă : $\delta\sigma_r = 1{,}13\%$,
— la diametrul ϕ40 mm rezultă : $\delta\sigma_r = 1{,}1\%$.

Erorile ce se obțin la determinarea limitei de curgere se calculează în mod asemănător ; ele sînt însă în general mai mari, deoarece măsurarea forței de curgere F_c se face de obicei cu erori mai mari decît măsurarea forței maxime.

b) *Alungirea la rupere* (δ_5)

$$\delta_{\delta_5} = \frac{\Delta L_u + \Delta L_o}{L_u - L_o} + \frac{\Delta L_o}{L_o} \tag{4}$$

— la diametrul ϕ25 mm pentru $L_0 = 125$ mm și presupunînd $L_u = 170$ mm rezultă : $\delta_{\delta_5} = 0{,}75\%$;
— la diametrul ϕ40 mm pentru $L = 200$ mm și presupunînd $L_u = 270$ mm rezultă : $\delta_{\delta_5} = 0{,}43\%$.

c) *Gîtuirea la rupere* (Z)

$$\delta_Z = \frac{2(d_u \cdot \Delta d_o + d_u \cdot \Delta d_u)}{d_o^2 - d_u^2} + \frac{2 d_u \Delta d_u}{d_o^2} \tag{5}$$

— la diametrul ϕ25 mm, presupunînd $d_u = 16$ mm, se obține $\delta_Z = 0{,}274\%$;
— la diametrul ϕ40 mm, presupunînd $d_u = 22$ mm, se obține $= \delta_Z = 0{,}119\%$.

4. REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE PE ȘARJE LA DETERMINAREA CARACTERISTICILOR DE REZISTENȚĂ ȘI PLASTICITATE

Încercările experimentale s-au executat pentru toate șarjele, atît pe epruvete neprelucrate, în stare de livrare, cît și pe epruvete prelucrate la diametrul de $\Phi 25$ mm, pe baza următoarelor considerente :

a) oțelul beton se utilizează în mod normal în stare neprelucrată, în special cel care are profil periodic, de aceea este foarte utilă cunoașterea proprietăților mecanice determinate pe epruvete care au chiar dimensiunile folosite în exploatare ;

b) în general, procesul de prelucrare mecanică pentru obținerea epruvetei standardizate, modifică cifrele de rezistență, care caracterizează proprietățile mecanice de ansamblu ale laminatului. Acesta se datorește faptului că stratul de metal din exterior al laminatului, care este înlăturat în procesul de prelucrare, este mai neomogen datorită unei răciri mai rapide și neuniforme, prezintă defecte locale : fisuri spre interior, crăpături longitudinale etc. care nu pot fi evidențiate la o analiză vizuală.

Valorile cifrelor de rezistență obținute pentru fiecare epruvetă încercată s-au grupat pe șarje, mărci de oțel și diametre. Pentru o interpretare corectă de ansamblu a caracteristicilor obținute și pentru a avea posibilitatea de a compara diversele colectivități cercetate, care au cuprins în general un număr diferit de epruvete, pentru fiecare șarjă și caracteristică de rezistență s-au determinat parametrii statistici principali ai distribuției empirice.

S-au determinat următoarele mărimi :

— *Media aritmetică* cu relația :

$$\bar{x} = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i} \tag{6}$$

în care :

x_i este valoarea mărimii determinate ;
n_i — frecvența absolută.

— *Dispersia distribuției* cu relația

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot n_i}{\sum n_i} . \tag{7}$$

— *Abaterea medie pătratică corectată* cu relația :

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x}_i)\, n_i}{\sum n_i - 1}} . \tag{8}$$

— *Coeficientul de variație* cu relația :

$$C_v = \frac{S}{\bar{x}} 100\% . \tag{9}$$

Valoarea dată în standardul de produs are limita superioară de 6% pentru OB 38 și 5% pentru PC 52 și se utilizează pentru prelucrarea statistică semestrială a încercărilor de control a producției.

— *Coeficientul de simetrie* cu relația :

$$S_k = \frac{m_3}{S^3} \tag{10}$$

în care :

$m_3 = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^3 \cdot n_i$ — momentul centrat de ordinul III.

— *Coeficientul de exces* cu relația :

$$E_k = \frac{m_4}{S^4} - 3 \tag{11}$$

în care :

$m_4 = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^4 \cdot n_i$ — momentul centrat de ordinul IV.

Se precizează că după calcularea mediei aritmetice și abaterii medii pătratice pentru toate probele încercate, s-a aplicat criteriul 3 S pentru excluderea unor rezultate evident neconcordante ale încercărilor.

— *Verificarea ipotezei de normalitate a distribuției* s-a făcut cu criteriul lui Kolmogorov :

$$P\left(d_n \leqslant \frac{\lambda_q}{\sqrt{n}}\right) = q \quad (q \leqslant 0{,}05) \tag{12}$$

care are la bază teorema :

$$\lim_{n \to \infty} P\left[d_n \leqslant \frac{\lambda q}{\sqrt{n}}\right] = k(\lambda) = \sum_{-\infty}^{+\infty} (-1)^k \cdot e^{-2k^2\lambda^2} \tag{13}$$

unde :

$$d_n = \max |F_n(x) - F(x)| .$$

De exemplu pentru rezistența la rupere σ_r la oțelul beton laminat din OL 38 cu diametrul $\phi 40$ mm neprelucrat s-au obținut valorile :

$$P\left(\left|\frac{x_i - \bar{x}}{S_x}\right| \leqslant t_q\right) = 0{,}95$$

$$F(t) = P(t \leqslant t_q) = 1 - \frac{q}{2} = 0{,}975,$$

$$f = 43 - 1 = 42,$$

$$t \Big|_{\substack{0{,}975 \\ 42}} = 2{,}02.$$

Abaterile normate $\frac{x_i - \bar{x}}{S_x}$ calculate fiind mai mici decît 2,02 rezultă că distribuția este normală.

4.1. Rezistența la rupere

Considerînd drept valori minime ale rezistenței la rupere a materialului $\sigma_{r_{min}} = 38$ kgf/mm² (OL 38) și $\sigma_{r_{min}} = 52$ kgf/mm² (17 M13), se pot desprinde următoarele observații :

a) La epruvete neprelucrate, au existat șase șarje, care au avut valoarea medie a rezistenței la rupere mai mică decît valoarea minimă normalizată. Aceste valori medii au fost mai mici cu 0,53 ... 2,76%.

b) La epruvetele prelucrate niciuna din șarje nu a avut valoarea medie sub limita standardizată. Această diferență de rezultate care duce la concluzia că de fapt șase șarje din 31 sînt necorespunzătoare sub aspectul rezistenței la rupere, arată cert că încercarea epruvetelor în stare neprelucrată este mai concludentă decît încercarea după prelucrare.

c) În general s-au constatat creșteri ale rezistenței la rupere de la epruvetele neprelucrate la epruvetele prelucrate, cu următoarele procente pentru :

OL 38, ϕ40 : 3,52 ... 6,06%
OL 38, ϕ60 : 5,20 ... 8,52%
17 M 13, ϕ40 : 0,70 ... 6,57%
17 M 13, ϕ60 : 3,30 ... 6,25%

calculate în raport cu valoarea medie a rezistenței la rupere a epruvetelor neprelucrate.

d) Coeficientul de variație a fost cuprins între limitele :

Epruvete neprelucrate	*Epruvete prelucrate*
OL 38, ϕ40 : 1,8 ... 5,5%	OL 38, ϕ40 : 2,6 ... 14,6 %
OL 38, ϕ60 : 1,4 ... 2,6%	OL 38, ϕ60 : 6,2 ... 6,60%
17 M 13, ϕ40 : 0,9 ... 2,9%	17 M 13, ϕ40 : 1,2 ... 6,40%
17 M 13, ϕ60 : 1,5 ... 2,8%	17 M 13, ϕ60 : 3,2 ... 6,50%

Se observă că la epruvetele neprelucrate coeficientul de variație este mult mai mic și se încadrează chiar în limitele indicate. La epruvete prelucrate există însă nouă șarje, care nu se încadrează în aceste limite : două șarje OL 38, ϕ40 toate șarjele OL 38, ϕ60, o șarjă 17 M 13, ϕ40 și două șarje 17 M 13, ϕ60. De fapt la aceste șarje și abaterile medii pătratice sînt destul de mari, ele determinînd în ultimă instanță valorile mari ale coeficientului de variație. Deci împrăștierea valorilor în jurul mediei este mai mare la epruvetele prelucrate decît la cele neprelucrate și sub acest aspect se pare că este mai indicată încercarea în stare neprelucrată.

4.2. Limita de curgere

În general s-a determinat limita de curgere aparentă, iar în cazul unor șarje din 17 M 13 unde nu s-a putut evidenția o asemenea limită, s-au făcut cîteva determinări de limită de curgere tehnică ($\sigma^{0,2}$).

Din analiza valorilor obținute se desprind următoarele concluzii:

a) La epruvetele neprelucrate din OL 38 toate șarjele au avut valoarea medie a limitei de curgere mai mare decît limita minimă standardizată, cu 2,3 ... 15%, care s-a păstrat și pentru epruvetele prelucrate.

b) La epruvete neprelucrate din 17 M 13, din totalul de 23 șarje, 11 au avut valori medii mai mici ca valoarea standardizată.

c) La epruvetele prelucrate din 17 M 13 la aproape toate șarjele s-au obținut valori medii sub limita minimă, iar la epruvetele prelucrate din ϕ60 mm nu s-a putut evidenția o limită de curgere aparentă. Valorile limitei de curgere tehnice la epruvetele pentru care s-au efectuat asemenea determinări au fost și ele mult mai mici decît limita minimă. Sub acest aspect, comportarea șarjelor din 17 M 13 este necorespunzătoare.

d) se constată o creștere a limitei de curgere la epruvetele prelucrate comparativ cu cele neprelucrate, la șarjele din OL 38 variind între 3,76 ... 6,66%. În schimb la marea majoritate a șarjelor din 17 M 13 s-a constatat o scădere a limitei de curgere de la 0,63 ... 12,7% în urma operației de prelucrare.

e) Sub aspectul împrăștierii valorilor măsurate în jurul mediei, caracterizate prin coeficientul de variație, epruvetele din OL 38 se comportă mult mai omogen.

4.3. Alungirea la rupere

Analizînd valorile parametrilor statistici obținute pentru alungirea la rupere se pot face următoarele observații:

a) Valorile determinate experimental, atît pe epruvete prelucrate, cît și pe epruvete neprelucrate sînt cu mult mai mari decît valorile minime indicate de standarde, deci caracteristicile de plasticitate ale oțelurilor sînt foarte bune, depășind în general cu 30 ... 50% valorile normate.

b) Nu se observă o tendință de creștere a deformabilității în urma prelucrării.

c) Coeficientul de variație pentru epruvete neprelucrate se încadrează în limitele admise pentru OL 38 cu excepția unei șarje de ϕ60 mm. La 17 M 13 există însă nouă șarje, care au coeficientul de variație mult prea mare, ajungînd pînă la 13,75%. La epruvetele prelucrate coeficientul de variație are în general valori mai mici, cu observația că toate șarjele din OL 38, ϕ60 nu corespund sub acest aspect.

4.4. Gîtuirea la rupere

Deoarece în standarde nu este normalizată gîtuirea la rupere, nu se pot face aprecieri comparative definitorii. În mod asemănător ca la alungirea la rupere nu se constată o tendință de creștere sau micșorare a valorilor obținute pentru epruvetele neprelucrate și prelucrate. Din punctul de vedere al coeficientului de variație, șarjele din 17 M 13 sînt cu mult mai omogene decît cele din OL 38.

5. DETERMINAREA PARAMETRILOR STATISTICI PE MĂRCI DE OȚEL

Deoarece șarjele încercate au avut un număr foarte diferit de probe, pentru a putea aprecia tendința generală a colectivității s-a făcut o prelucrare statistică a tuturor epruvetelor încercate, grupate numai pe mărci de oțel și diametre, fără a mai ține seama de șarja din care au făcut parte. Aceasta a permis determinarea, în special, a probabilității pentru ca o probă dintr-o anumită marcă de oțel încercată în anumite condiții (deci cu un anumit diametru) să aibă caracteristica de rezistență sau plasticitate mai mare decît valoarea minimă stabilită de standarde.

Pentru analiza statistică și evidențierea caracterului variației și trăsăturilor fundamentale ale distribuțiilor empirice pentru caracteristicile mecanice pe mărci de oțel, s-au reprezentat poligoanele frecvențelor relative unind punctele care au ca abscisă centrele intervalelor, iar ca ordonată frecvențele relative.

În cazul analizei statistice efectuate s-a calculat — pe lîngă parametrii statistici și de dispersie — probabilitatea ca valorile caracteristicii studiate să fie mai mari decît valorile minime normate, cu ajutorul relației

$$P = 0{,}5 + \Phi(Z) \tag{14}$$

în care :

P este probabilitatea,

$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-\frac{z^2}{2}} \cdot dx$ — funcție normată a lui Laplace,

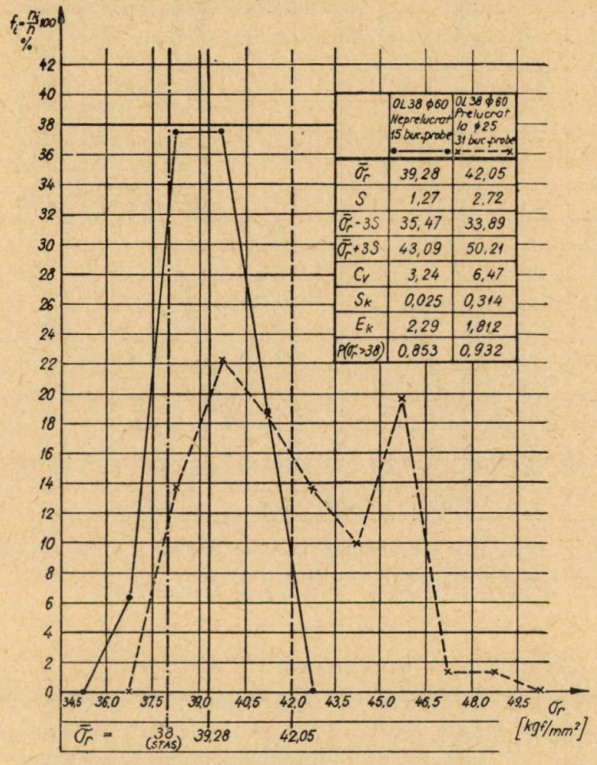
$z = \frac{x - \bar{x}}{S}$ — abaterea normată.

Analizînd parametrii statistici pe mărci de oțel se pot face următoarele observații :

5.1. Rezistența la rupere

a) *Pentru oțelul beton laminat din OL 38*

— Dacă se admite ca satisfăcătoare probabilitatea $P=0{,}9$, atunci se constată că toate probele sînt corespunzătoare cu excepția celor cu diametrul de 60 mm neprelucrate — la care deși valoarea medie este mai mare decît limita minimă normalizată, probabilitatea este $P=0{,}853$, deci ansamblul probelor nu este corespunzător. Acest caz este ilustrativ pentru necesitatea prelucrărilor statistice ; la o analiză sumară prin simpla comparare a mediilor se poate trage concluzia că șarjele corespund, concluzie ce nu este conformă cu realitatea (*fig. 1*).



	OL 38 ϕ60 Neprelucrat 15 buc. probe	OL 38 ϕ60 Prelucrat la ϕ25 31 buc. probe
$\bar{\sigma}_r$	39,28	42,05
S	1,27	2,72
$\bar{\sigma}_r-3S$	35,47	33,89
$\bar{\sigma}_r+3S$	43,09	50,21
C_V	3,24	6,47
S_k	0,025	0,314
E_k	2,29	1,812
$P(\sigma_r>38)$	0,853	0,932

Fig. 1. Poligonul frecvențelor relative pentru σ_r, în kgf/mm² :

——— OL 38 ⊘ 60 neprelucrat, 15 buc. probe;
— — — OL 38 ∅ la prelucrat 09 ∅ 25, 31 buc. probe.

— La șarjele cu diametrul de 40 mm prelucrate și neprelucrate, coeficientul de variație este mai mare decît 7%, deci omogenitatea de ansamblu a acestui sortiment nu este satisfăcătoare (*fig. 2*).

— Se remarcă o creștere a valorilor medii de la epruvetele neprelucrate la epruvetele prelucrate de 5,1 ... 7%. În același timp are loc o creștere a dispersiei, care este mai mare la epruvetele prelucrate și mult mai importantă la cele confecționate din $\phi 60$ mm.

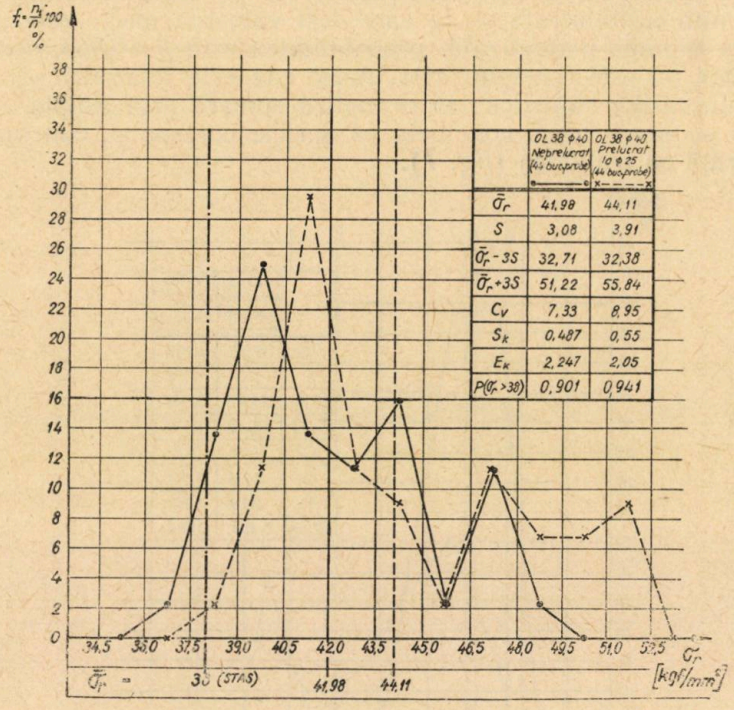


Fig. 2. Poligonul frecvențelor relative pentru σ_r, în kgf/mm²:
——— OL 38 ∅ 40 neprelucrat, 44 buc. probe;
— — — OL 38 ∅ 40 prelucrat la ∅ 25 mm, 44 buc. probe.

b) *Pentru oțelul beton laminat din 17 M 13*

— La probele cu diametrul de 60 mm se face aceeași observație esențială — deși valorile medii sînt mai mari decît limita normată — probabilitatea ca o probă să aibă $\sigma > 52$ kgf/mm² este mai mică decît 0,9, deși coeficienții de variație sînt de asemenea în limite indicate de standardul de produs. Aceasta înseamnă că ansamblul acestei șarje nu asigură o suficientă siguranță în privința realizării unei cifre de rezistență satisfăcătoare (*fig. 3* și *4*).

— Valorile medii cresc de asemenea de la epruvetele neprelucrate la prelucrate însă ceva mai puțin și anume 0,8 ... 3%.

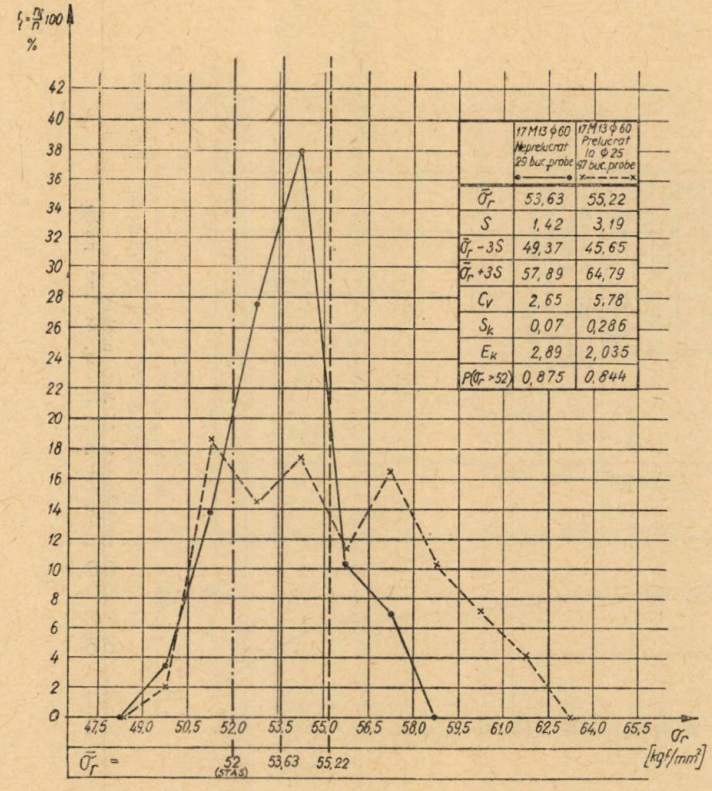

$f_i = \frac{n_i}{n} 100$ %
17 M 13 ϕ 60 Neprelucrat 29 buc. probe
17 M 13 ϕ 60 Prelucrat la ϕ 25 97 buc. probe
$\bar{\sigma}_r$ 53,63 55,22
S 1,42 3,19
$\bar{\sigma}_r - 3S$ 49,37 45,65
$\bar{\sigma}_r + 3S$ 57,89 64,79
C_V 2,65 5,78
S_k 0,07 0,286
E_k 2,89 2,035
$P(\sigma_r > 52)$ 0,875 0,844
σ_r [kgf/mm²]
$\bar{\sigma}_r$ = 52 (STAS) 53,63 55,22

Fig. 3. Poligonul frecvențelor relative pentru σ_r, în kgf/mm²:
——— 17 M 13 ∅ 60 neprelucrat, 29 buc, probe;
— — — 17 M 13 ∅ 60 prelucrat la ∅ 25 mm, 97 buc, probe.

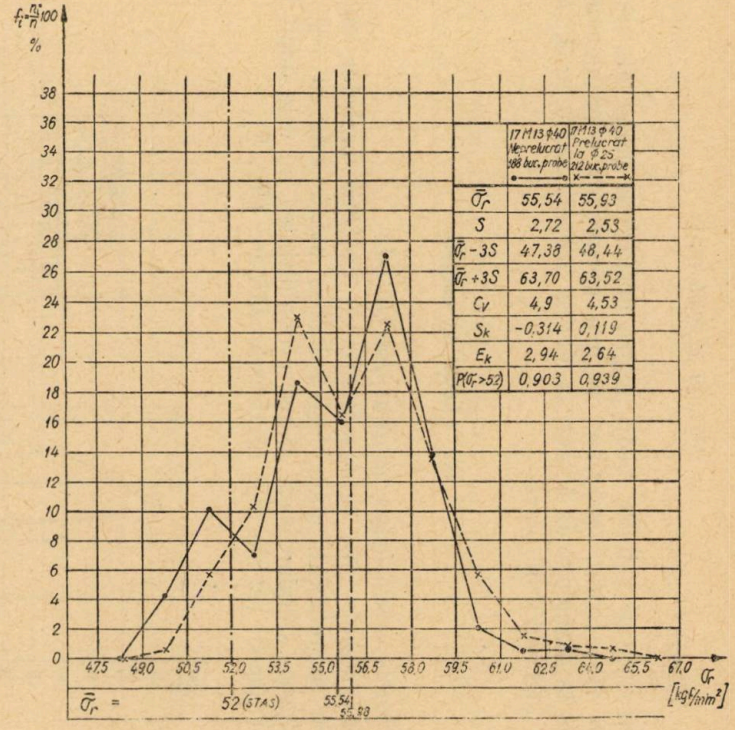

$f_i = \frac{n_i}{n} 100$ %
17 M 13 ϕ 40 Neprelucrat 188 buc. probe
17 M 13 ϕ 40 Prelucrat la ϕ 25 212 buc. probe
$\bar{\sigma}_r$ 55,54 55,93
S 2,72 2,53
$\bar{\sigma}_r - 3S$ 47,38 48,44
$\bar{\sigma}_r + 3S$ 63,70 63,52
C_V 4,9 4,53
S_k -0,314 0,119
E_k 2,94 2,64
$P(\sigma_r > 52)$ 0,903 0,939
σ_r [kgf/mm²]
$\bar{\sigma}_r$ = 52 (STAS) 55,54 55,93

Fig. 4. Poligonul frecvențelor relative pentru σ_r, kgf/mm²:
——— 17 M 13 ∅ 40 neprelucrat, 188 buc. probe;
— — — 17 M 13 ∅ 40 prelucrat la ∅ 25 mm, 212 buc. probe.

— În timp ce valorile medii pentru epruvetele prelucrate din $\phi 40$ mm și 60 mm sînt foarte apropiate, pentru epruvetele neprelucrate, datorită trecerii de la diametrul de 40 mm la 60 mm aceasta scade cu 3,5%, indicînd influența factorului de scară.

5.2. Limita de curgere

a) *Pentru oțelul beton laminat din OL 38:*

— Rezultatele sînt satisfăcătoare cu excepția probelor cu diametrul de 40 mm neprelucrat, unde deși valoarea medie este cu 7% mai mare decît valoarea standardizată, totuși probabilitatea nu este decît 0,871, deci sub acest aspect șarjele sînt necorespunzătoare (*fig. 5*).

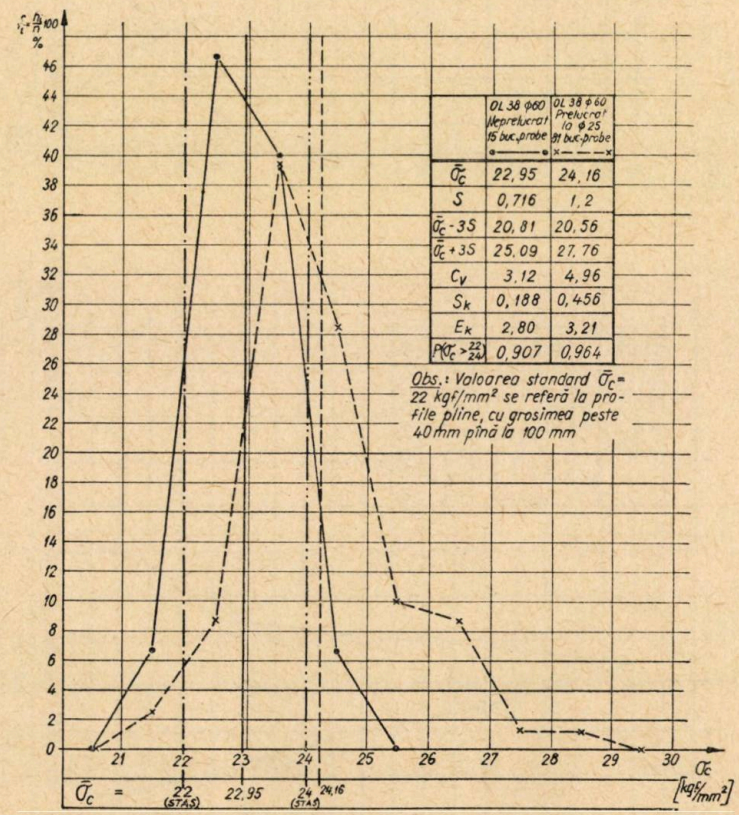

OL 38 φ60 Neprelucrat 15 buc. probe
OL 38 φ60 Prelucrat la φ25 81 buc. probe
$\bar{\sigma}_c$ 22,95 24,16
S 0,716 1,2
$\bar{\sigma}_c - 3S$ 20,81 20,56
$\bar{\sigma}_c + 3S$ 25,09 27,76
C_v 3,12 4,96
S_k 0,188 0,456
E_k 2,80 3,21
$P(\sigma_c > 22/24)$ 0,907 0,964
Obs.: Valoarea standard $\bar{\sigma}_c$ = 22 kgf/mm² se referă la profile pline, cu grosimea peste 40 mm pînă la 100 mm
σ_c
$\bar{\sigma}_c$ = 22 (STAS) 22,95 24 (STAS) 24,16
[kgf/mm²]

Fig. 5. Poligonul frecvențelor relative pentru σ_c, kgf/mm²:
——— OL 38 ∅ 60 neprelucrat, 15 buc. probe;
— — — OL 38 ∅ 60 prelucrat la ∅ 25 mm, 81 buc. probe.

— Valorile medii sînt de asemenea mai mari cu 4,5 ... 5,2% la epruvetele prelucrate.

— Coeficienții de variație sînt în limitele normalizate.

— La trecerea de la diametrul de 40 mm la 60 mm, limita de curgere la epruvetele neprelucrate scade cu 10,6%.

b) *Pentru oțelul beton laminat din 17 M 13*:

— Față de valoarea medie standardizată numai șarjele neprelucrate de ϕ40 mm au o valoare medie mai ridicată cu 4,2%, însă cu o probabilitate scăzută de 0,781. Limita de curgere este în general sub valoarea normalizată cu o dispersie ridicată.

5.3. Caracteristicile de plasticitate (δ_5, Z)

Șarjele confecționate din ambele mărci de oțel și încercate, atît în stare neprelucrată, cît și în stare prelucrată au avut caracteristici de plasticitate foarte bune, care se situează cu mult peste valorile normalizate (*fig. 6* și *7*). Se constată de asemenea o creștere a valorilor medii la epruvetele prelucrate și coeficienți de variație cu mult mai mari, care denotă o neomogenitate accentuată.

6. COMENTARII ASUPRA REZULTATELOR OBȚINUTE

Pentru a determina o caracteristică mecanică a oțelurilor studiate, cu o anumită precizie, volumul încercărilor — concretizat în numărul de epruvete și de șarje încercate — se poate stabili pe baza unor considerente de statistică matematică. Examinînd problema pentru σ_r, valoare importantă în aprecierea comportării oțelului, numărul minim de epruvete încercate pe o șarjă se determină cu relația:

$$n \cong \frac{C_v^2}{\delta_{\sigma_r}} Z_1 - \frac{q}{2} \qquad (15)$$

în care:

$Z_1 - \frac{q}{2}$ reprezintă cuantilul distribuției normale corespunzînd unui anumit nivel de importanță.

Din relația (15) rezultă că creșterea lui C_v atrage după sine creșterea numărului de epruvete n.

În general, pentru epruvetele prelucrate, necesarul de epruvete este mai mare deoarece valorile pentru C_v sînt mai mari. Determinînd numărul de epruvete — n — pentru q=0,05 la epruvete din OL 38, ϕ40 mm, prelucrate, rezultă $n \cong 47$ epruvete. Deci concludența valorii medii σ_r determinată — la parametrii statistici și de certitudine dați — necesită încercarea unui număr de 47 epruvete pentru marca OL 38.

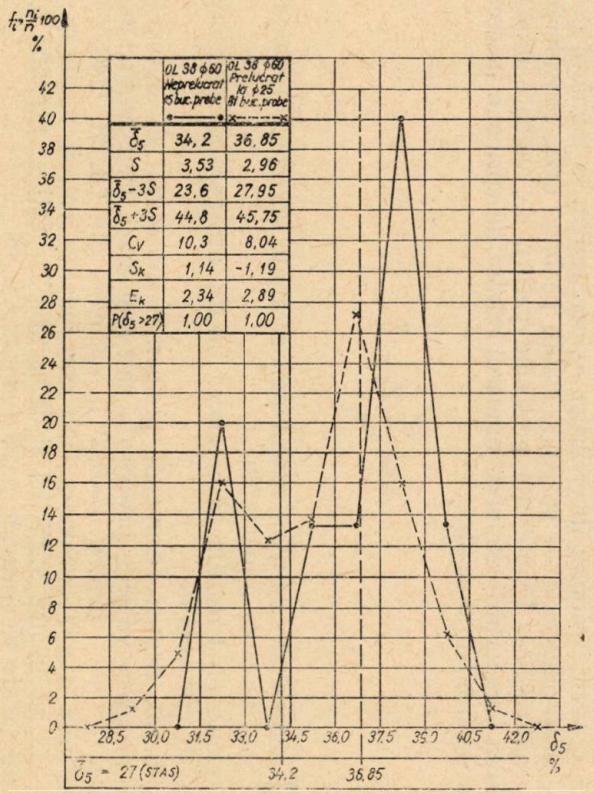


Fig. 6. Poligonul frecvențelor relative pentru δ_5:
——— OL 38 ∅ 60 neprelucrat, 15 buc. probe;
— — — OL 38 ∅ 60 prelucrat la ∅ 25 mm, 81 buc. probe.

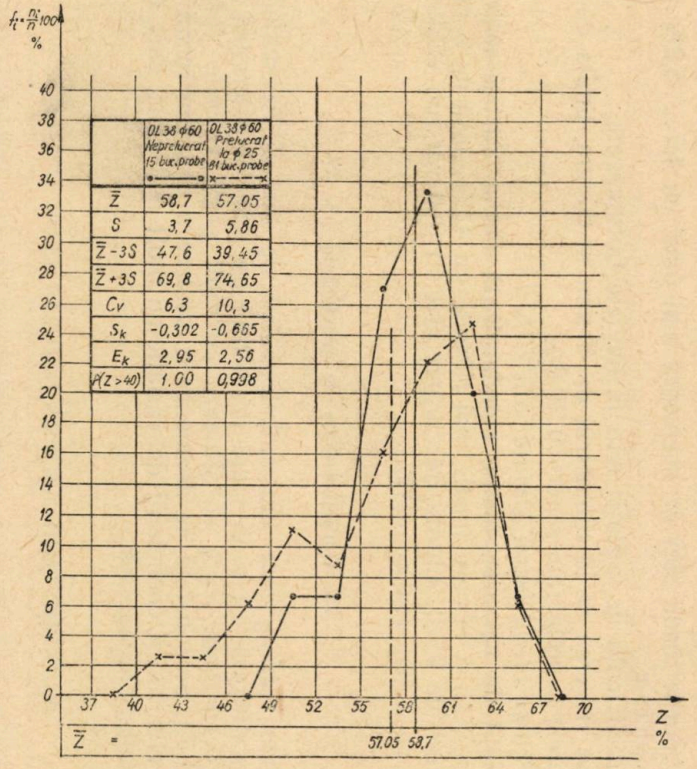


Fig. 7. Poligonul frecvențelor relative pentru Z:
——— OL 38 ∅ 60 neprelucrat, 15 buc. probe;
— — — OL 38 ∅ 25 mm, 81 buc. probe. ∅ 60 prelucrat la

Concluzii similare pot fi trase și asupra numărului de șarje, care, la OL 38 au fost prea puține spre a avea concludența rezultatelor cu un grad de certitudine ridicat.

7. CONCLUZII

Din studiul parametrilor statistici ai caracteristicilor mecanice se desprind următoarele concluzii :

— se relevă importanța încercărilor pe epruvete în stare neprelucrată, care este mai concludentă din punct de vedere al rezistenței la rupere ;

— rezultă necesitatea ca pe lîngă analiza statistică efectuată să se determine probabilitatea de apariție a valorilor minime standardizate drept criteriu suplimentar, care să însoțească cifrele de rezistență obținute ;

— se constată în general creșteri ale rezistenței la rupere la epruvetele prelucrate față de cele neprelucrate cu valori procentuale între 0,7 ... 8,52% ;

— valorile coeficienților de variație C_v la oțelurile beton cu ϕ40 și 60 mm, sînt mai mari față de prevederile standardizate, care se referă numai la oțelul beton tip PC 52 de ϕ40 mm (17 M 13), dintre tipurile de oțel studiate ;

— comportarea oțelurilor beton din 17 M 13 privind limita de curgere este necorespunzătoare ;

— caracteristicile de plasticitate ale oțelurilor beton studiate sînt foarte bune, din punct de vedere al omogenității șarjele din OL 38 se comportă mai bine privind alungirea la rupere, iar șarjele din 17 M 13 privind gîtuirea la rupere ;

— valorile probabilităților pe ansamblul probelor, pentru σ_r la oțelul beton laminat din OL 38 și 17 M 13 cu ϕ60 mm nu asigură o suficientă siguranță în privința realizării unei cifre satisfăcătoare. Aceeași observație se constată și în privința limitei de curgere σ_c pentru oțelul beton laminat din OL 38 cu diametrul de 40 mm prelucrat la ϕ25 mm și 17 M 13 cu diametrul de 40 mm neprelucrat.

BIBLIOGRAFIE

1. Șt. Nădășan și colab. (1965), *Încercări și analize de metale*, Ed. tehnică, București.
2. N. Rancu, L. Tövissi (1963), *Statistica matematică cu aplicații în producție*, Ed. Academiei R. S. România, București.
3. A. G. Worting, J. Geffner (1959), *Prelucrarea datelor experimentale*, Ed. tehnică, București.
4. K. Nitzsche (1963), *Werkstoffprüfung von Metallen*, Bd. II, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
5. J. Hackler (1965), *Methoden für die Untersuchung der Zuverlässigkeit von Bauelementen*, Institut für Datenverarbeitung, Dresden.

Lucrare primită la 27 februarie 1969.

CONSIDERAȚII ASUPRA STUDIULUI TEORETIC ȘI EXPERIMENTAL AL STĂRII DE TENSIUNE DIN ZAUA DE LANȚ

T. BABEU

Institutul politehnic, Timișoara

Lucrarea cuprinde un studiu al stării de tensiune din zaua de lanț, comparîndu-se rezultatele calculelor analitice cu cele experimentale obținute pe cale electrotensometrică și fotoelastică, pentru diferite forme constructive de zale.

Principalele concluzii ale studiului sînt:

— starea de tensiune cea mai avantajoasă apare în zaua cu punte, care însă este influențată de montajul punții; acest montaj conduce la o redistribuire a eforturilor unitare efective față de calculul analitic, care nu poate ține seama de realizarea montajului;

— dintre zalele fără punte rezultă mai favorabilă solicitarea zalei cu flancuri drepte în ambele secțiuni, față de cea cu flancuri curbe;

— rezultatele obținute servesc pentru îmbunătățirea metodologiei de calcul, la stabilirea formei constructive optime a zalei și a condițiilor de încercare a lanțurilor.

Lanțurile ca organe flexibile ale mașinilor de ridicat și de transportat deservind domenii complexe și cu condiții tehnice pretențioase, necesită cercetări care să studieze îmbunătățirea metodelor de încercare, concludența încercărilor pentru diferite condiții de utilizare, completarea standardelor și a normelor de tehnica securității cu noi condiții și prevederi [1], [2], [3], [4].

1. CONSIDERAȚII TEORETICE PRIVIND CALCULUL LANȚURILOR

În general, calculul exact al zalei de lanț ca bară curbă static nedeterminată se efectuează pentru determinarea formei optime de za și stabilirea solicitărilor maxime [5]. Pentru dimensionarea lanțurilor se utili-

zează sarcina de rupere determinată cu ajutorul unui coeficient de siguranță admis, iar pentru verificarea lanțurilor se admit ipoteze simplificatoare în calculul tensiunilor [6].

1.1. Calculul pe baza sarcinii de rupere

Alegerea lanțurilor din standardul de dimensiuni se face prin determinarea sarcinii de rupere (F_r) sau a sarcinii de utilizare (F_u), [7] cu relațiile

$$F_r = F \cdot c. \tag{1}$$

$$F_u = \frac{F \cdot c}{4} \tag{2}$$

în care :

F este forța de tracțiune din lanț, în kgf,
c — coeficientul de siguranță.

Pentru verificarea lanțurilor se utilizează calculul în care se neglijează efectul formei de za și nedeterminarea statică, admițînd o repartiție uniformă a forței de tracțiune în secțiunile transversale [7], [8] și anume

$$\sigma_0 = \frac{F}{2\frac{\pi d^2}{4}} \leqslant \sigma t_a \cdot \tag{3}$$

în care d este diametrul zalei de lanț.

1.2. Calculul analitic ca bară curbă

Calculul exact al zalei de lanț [9], [10], [11], ține seama de forma zalei, care este o bară curbă și de nedeterminarea statică. S-au considerat patru tipuri de zale (*fig. 1 a*) cu următoarele forme constructive : inel circular (I), za cu flancuri curbe (II), za cu flancuri drepte (III) și za cu punte (IV).

Efectuînd calculul analitic al zalelor, în urma reducerii eforturilor pentru sistemul de bază, considerat încastrat în secțiunea A (*fig. 1 b*), rezultă valorile momentelor încovoietoare M_0 și M , iar în cazul zalei cu punte și valoarea forței axiale F_1 din puntea zalei. Cu aceste valori s-au determinat tensiunile în fibrele extreme (*tabela 1*) în funcție de $\sigma_0 = F/2 \cdot \frac{\pi d^2}{4}$ (*fig. 1 c*).

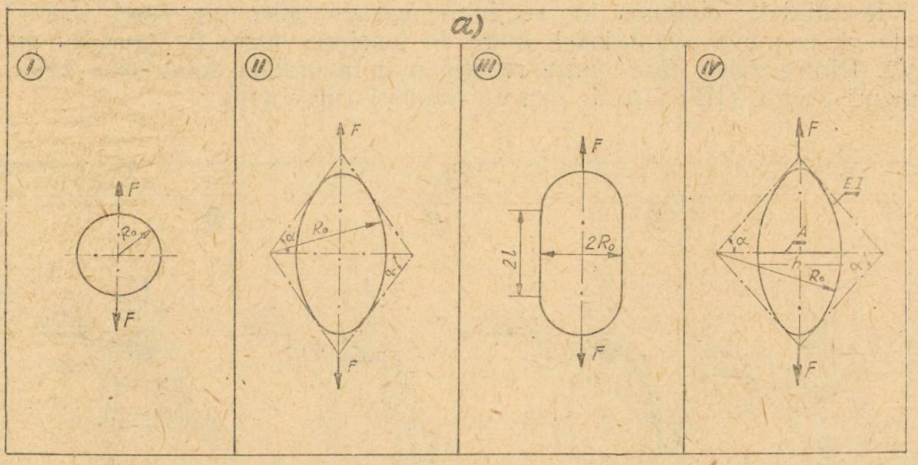


Fig. 1. Calculul zalelor circulare (I), cu flancuri curbe (II), cu flancuri drepte (III) și cu punte (IV) :

a) Schema sistemului de bază considerat

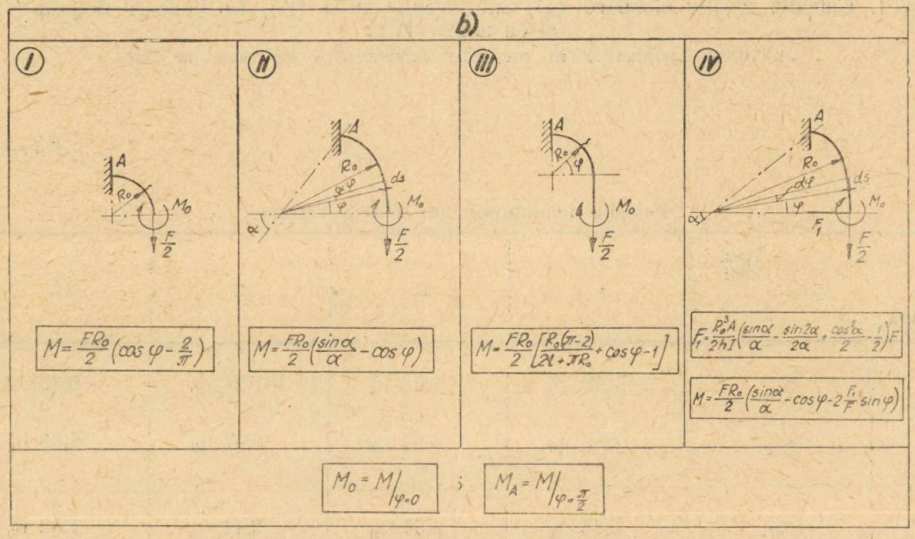


Fig. 1. Calculul zalelor circulare (I), cu flancuri curbe (II), cu flancuri drepte (III) și cu punte (IV) :

b) Reducerea eforturilor pentru sistemul de bază

Rezultatele obținute în secțiunile caracteristice ale zalei (*fig. 1 c*) arată că cea mai avantajoasă stare de tensiune apare în zaua cu punte (IV). Dintre zalele fără punte rezultă mai favorabilă solicitarea zalei cu flancuri drepte (III) față de cea cu flancuri curbe (II).

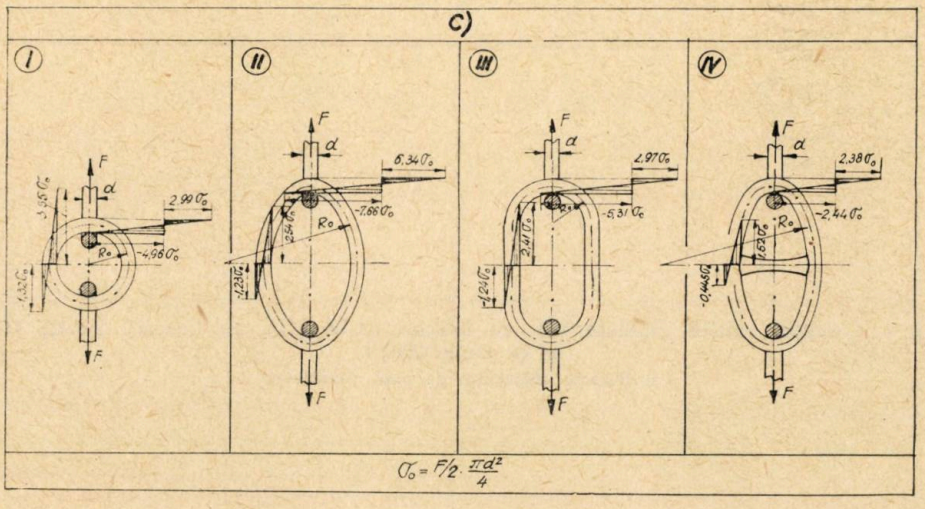


Fig. 1. Calculul zalelor circulare (I), cu flancuri curbe (II), cu flancuri drepte (III) și cu punte (IV) :

c) Variația tensiunilor în secțiunile caracteristice ale zalei de lanț

Tabela 1

Valorile tensiunilor din fibrele extreme

Fibra \ Tipul zalei		I	II	III	IV
Ext.	$\sigma 0_e$	$-1{,}32\ \sigma_0$	$-1{,}23\ \sigma_0$	$-1{,}24\ \sigma_0$	$-0{,}455\ \sigma_0$
	σA_e	$2{,}99\ \sigma_0$	$6{,}34\ \sigma_0$	$2{,}97\ \sigma_0$	$2{,}38\ \sigma_0$
Int.	$\sigma 0_i$	$3{,}55\ \sigma_0$	$2{,}54\ \sigma_0$	$2{,}41\ \sigma_0$	$1{,}52\ \sigma_0$
	σA_i	$-4{,}96\ \sigma_0$	$-7{,}66\ \sigma_0$	$-5{,}31\ \sigma_0$	$-2{,}44\ \sigma_0$

2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL STĂRII DE TENSIUNE DIN ZAUA DE LANȚ

În vederea studiului s-a utilizat metoda fotoelastică pe modele și metoda electrotensometrică.

2.1. Studiul pe modele din material fotoelastic

Starea de tensiune din zaua de lanț s-a studiat pe modele la scara 1 : 1 din material optic activ [12], [13]. S-au confecționat modele de grosime $\delta = 7{,}5$ mm, pentru zale cu flancuri curbe (II), cu flancuri drepte (III) și cu punte (IV) — avînd diametrul zalei $d = 25$ mm. Pentru valoarea numerică a stării de tensiune s-a efectuat etalonarea materialului modelului, obținînd valoarea izocromatei $\sigma^0 = 7{,}5$ kgf/cm^2. Aplicarea solicitării asupra modelelor s-a făcut cu ajutorul unui dispozitiv cu pîrghii.

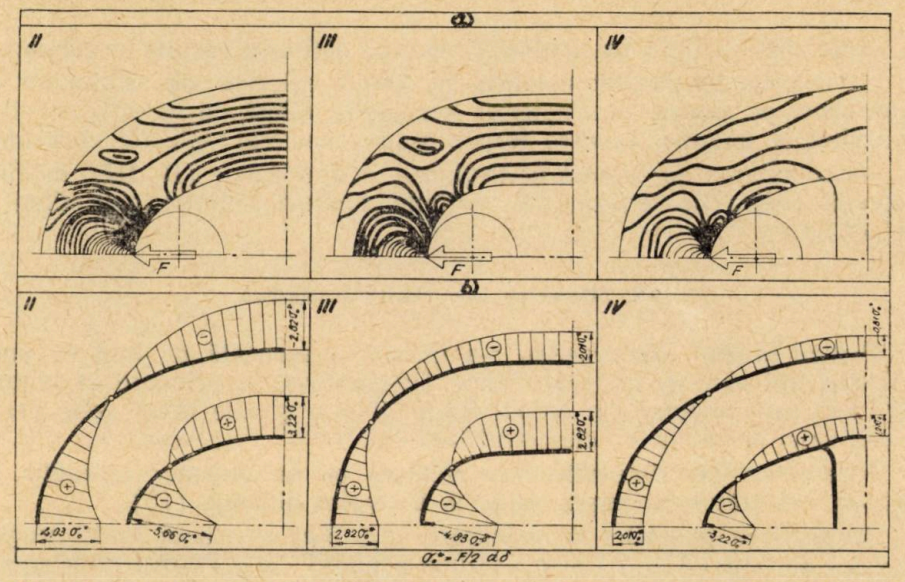


Fig. 2. a) Rețeaua izocromaticelor pentru zale cu flancuri curbe (II), cu flancuri drepte (III) și cu punte (IV), *b*) Diagramele de variație a tensiunilor de contur.

Diagramele de variație ale tensiunilor de contur s-au construit în funcție de rețeaua izocromaticelor obținute pe modele (*fig. 2*) pentru forța $F = 70$ kgf.

Valorile numerice ale tensiunilor sînt prezentate în *tabela 2*, în funcție $\sigma_U^* = F/2d\delta$.

Tabela 2

Valorile tensiunilor de contur determinate pe modele, pentru $F=70$ kgf

Fibra \ Tipul zalei		II	III	IV
Ext.	$\sigma^*_{0_e}$	$-2{,}82\ \sigma^*_0$	$-2{,}01\ \sigma^*_0$	$-0{,}81\ \sigma^*_0$
	$\sigma^*_{A_c}$	$4{,}03\ \sigma^*_0$	$2{,}82\ \sigma^*_0$	$2{,}01\ \sigma^*_0$
Int.	$\sigma^*_{0_i}$	$3{,}22\ \sigma^*_0$	$2{,}82\ \sigma^*_0$	$1{,}21\ \sigma^*_0$
	$\sigma^*_{A_i}$	$-5{,}64\ \sigma^*_0$	$-4{,}83\ \sigma^*_0$	$-3{,}22\ \sigma^*_0$

Analizînd variația tensiunilor de contur obținute, rezultă următoarele:

— valorile tensiunilor maxime, în fibrele extreme ale secțiunilor caracteristice, pe modele din material fotoelastic, diferă de valorile rezultate prin calculul analitic, în care forțele s-au considerat aplicate concentrat,

— solicitarea de contact în secțiunea A dintre zale (II, III), modifică favorabil starea de tensiune în secțiune, contactul dintre zale fiind un contact liniar.

2.2. Studiul pe cale electrotensometrică

Pentru studiul experimental s-a utilizat o epruvetă de lanț cu punte [14] din trei zale de calibru 37 mm. Dispozitivul de prindere al lanțului (*fig. 3 a*) se compune din corpul dispozitivului și cîte două pene pentru fixarea zalei în funcție de diametrul lanțului.

Încercările experimentale s-au efectuat pe un pulsator hidraulic, făcîndu-se măsurători în regim static și în regim dinamic [15].

Amplasarea punctelor de măsurare (*fig. 3 b*) s-a făcut în 12 secțiuni ale zalei de lanț ($A \ldots L$) și o secțiune a punții (M). Pentru reducerea la minimum a principalelor surse de erori s-a ținut seama de: tehnologia de aplicare a traductorilor, variația curburii zalei, curbura în planul transversal, grosimea stratului de adeziv, abatarea unghiulară de montare [16].

2.2.1. *În regim static* s-au măsurat deformațiile specifice pe cale electrotensometrică pentru sarcini de la 1 000 la 9 000 kgf, în trepte crescătoare și descrescătoare de cîte 1 000 kgf. Tensiunile s-au determinat admițînd $E=2{,}15\cdot 10^6$ kgf/cm^2 ($\sigma=\varepsilon\cdot E$). Valorile medii ale tensiunilor efective (*tabela 3*), obținute în urma prelucrării statistice din șase valori măsurate pentru sarcina de 9 000 kgf, s-au reprezentat grafic în *figura 4*.

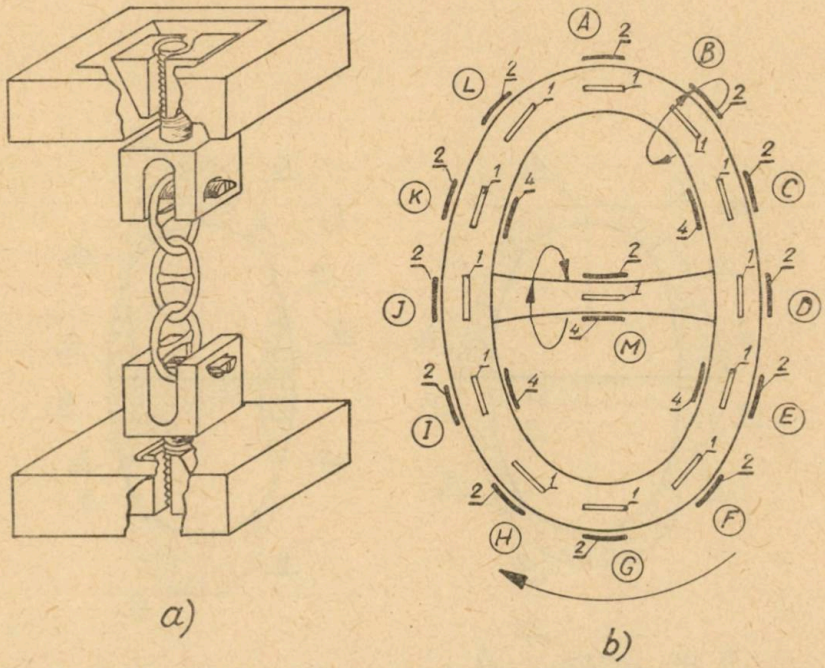


Fig. 3. *a*) Dispozitivul de prindere; *b*) Amplasarea punctelor de măsurare; A, B, C... — secțiunile considerate; 1, 2, 3, 4 — poziția traductorilor în secțiune.

Tabela 3

Valorile medii ale tensiunilor efective pentru sarcina F=9 000 kgf

Secțiunea	σ, în kgf/cm² (media a 6 valori măsurate)			
	Traductor 1	Traductor 2	Traductor 3	Traductor 4
A	455	1 605	680	—
B	400	615	380	—
C	590	−335	600	1 815
D	775	−495	310	—
E	330	−185	480	1 530
F	690	870	670	—
G	830	1 295	790	—
H	720	550	700	—
I	620	−530	700	1 785
J	860	−600	400	—
K	340	−275	380	—
L	335	615	690	—
M	−665	−870	−530	−355

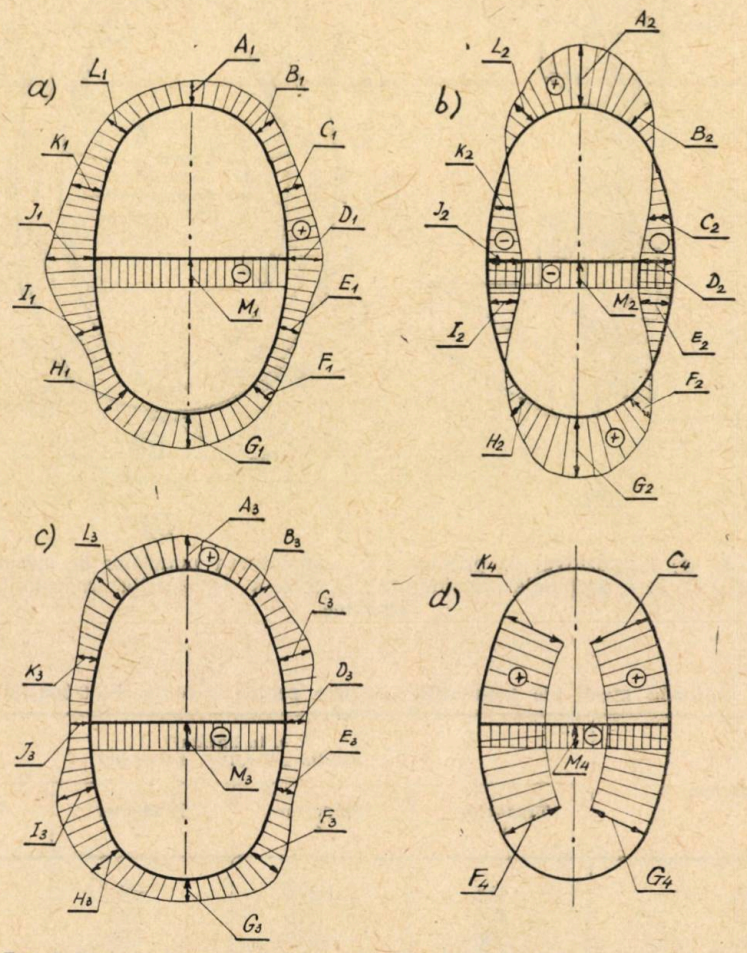


Fig. 4. Reprezentarea grafică a tensiunilor determinate experimental σ, în kgf/cm^2:

a) pentru fibra medie (traductorii 1); b) pentru fibra exterioară (traductorii 2); c) pentru fibra medie (traductorii 3); d) pentru fibra interioară (traductorii 4).

Din analiza variației tensiunilor efective rezultă următoarele:

— Solicitările rezultate au valori majorate față de calculul analitic, datorindu-se montajului punții și nerealizării exacte a mărimii razei de curbură R_0 a zalei.

— Puntea zalei este solicitată la compresiune excentrică, obținîndu-se solicitări de încovoiere în ambele plane. Valorile tensiunilor se determină prin separarea tensiunii datorită solicitării axiale σ_N de cea datorită încovoierii σ_M cu relațiile

$$\sigma = \sigma_N \pm \sigma_M \tag{4}$$

în care

$$\sigma_N = \frac{\sigma_a + \sigma_b}{2}$$

$$\sigma_M = \pm \frac{\sigma_a - \sigma_b}{2}$$

unde σ_a și σ_b sînt tensiunile determinate în același plan.

Rezultă tensiuni la încovoiere în planul zalei
$\sigma_M = \pm 257{,}50$ kgf/cm², iar în plan perpendicular cu aceasta
$\sigma_M = \pm 155{,}25$ kgf/cm², care pot fi explicate prin realizarea montajului punții.

— Compresiunea excentrică a punții zalei influențează starea de tensiune a lanțului, obținînd în secțiunile de contact cu zaua solicitări de încovoiere în plan perpendicular pe planul zalei. Valorile maxime ale tensiunilor apar în secțiunile *D* și *J*. ($\sigma_{MD} = \pm 232{,}5$ kgf/cm²; $\sigma_{MJ} = \pm 230{,}0$ kgf/cm²).

Reprezentarea grafică adimensională (σ/σ_0) a variației tensiunilor de-a lungul punctelor măsurate pe zaua de lanț, (*fig. 5*) indică valorile maxime obținute $(\sigma/\sigma_0)_e = 3{,}9$ în fibra exterioară în planul de aplicare a sarcinii și $(\sigma/\sigma_0)_e = -1{,}45$ respectiv $(\sigma/\sigma_0)_i = 4{,}4$ în plan transversal.

2.2.2. *În regim dinamic* s-au înregistrat valorile tensiunilor, pentru forțe oscilante (F) realizate cu ajutorul pulsatorului hidraulic determinate cu relația:

$$F = F_m \pm \Delta F, \tag{5}$$

în care:

F_m este forța medie, în kgf;
ΔF — forța oscilantă, în kgf.

Rezultatele obținute pentru patru puncte ale zalei de lanț A2, C4, M2 și I2 sînt prezentate în *figura 6*.

Din înregistrările efectuate rezultă reproducerea valorilor determinate la măsurătorile statice și faptul că variația solicitării datorită forțelor oscilante în timpul încercării s-a menținut între limitele valorilor obținute pentru forțele maxime și minime.

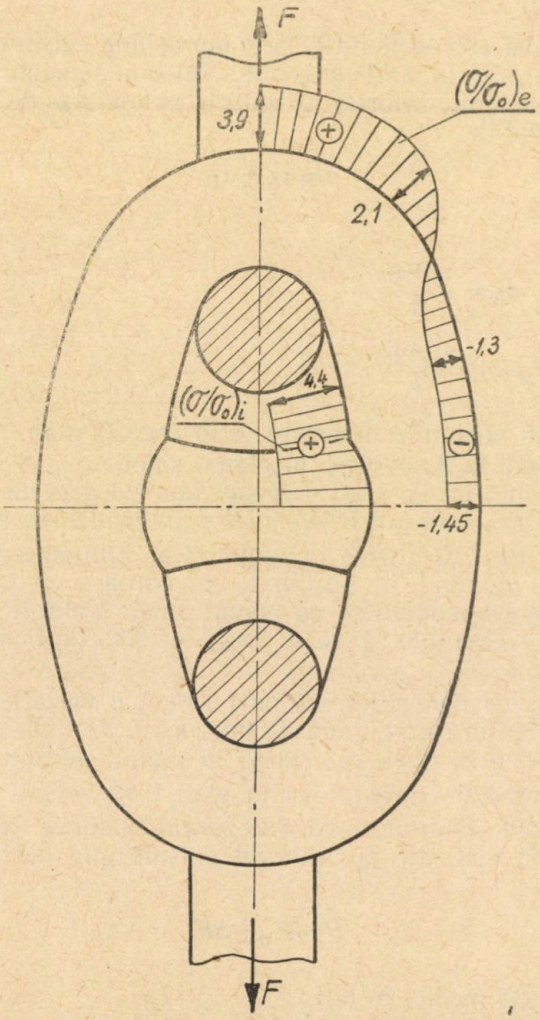


Fig. 5. Reprezentarea grafică a valorilor σ/σ de-a lungul punctelor măsurate:
$(\sigma/\sigma_0)_e$ — **pentru fibra exterioară,**
$(\sigma/\sigma_0)_i$ — **pentru fibra interioară.**

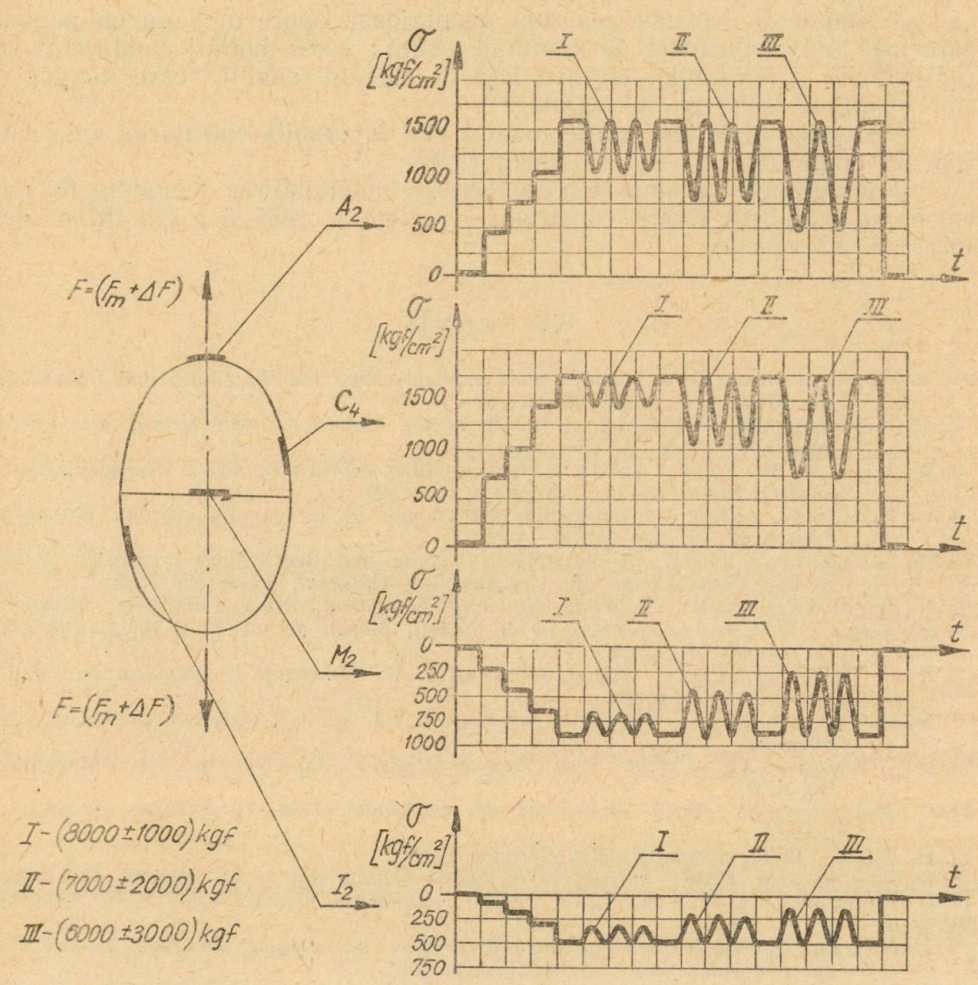


Fig. 6. Reprezentarea grafică a valorilor tensiunilor σ, în kgf/cm², pentru forțe oscilante în punctele: A2, C4, M2 și I2.

3. CONCLUZII

Din studiul teoretic și experimental al stării de tensiune din zaua de lanț se desprind următoarele concluzii.

— Starea de tensiune cea mai avantajoasă apare în zaua cu punte, care însă este influențată de montajul punții; acest montaj conduce la o redistribuire a tensiunilor efective față de calculul analitic, care nu poate ține seama de realizarea montajului;

— Dintre zalele fără punte rezultă mai favorabilă solicitarea zalei cu flancuri drepte față de cea cu flancuri curbe;

— Rezultatele obținute servesc pentru îmbunătățirea metodologiei de calcul, la stabilirea formei constructive optime a zalei și a condițiilor de încercare a lanțurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Seidemann, (1963), Schäden an Rundstahlketten, ihre Verhütung und Behebung, *Der Maschinenschaden*, **36**, *5/6*, 84—90.
2. M. Rațiu, (1962), *Considerații asupra rezistenței lanțurilor sudate electric prin topire intermitcută*, C.S.I.M. Timișoara.
3. W. Rieger, W. Reiss, (1961), Sicherheit durch geprüfte hochfeste Rundstahlketten, *Fördern und Heben* (**11**), august *8*, 599—604.
4. G. F. Grace, (1963), La vérification des chaines de levage, *Manutention Stockage*, France, **13**, *99*, aug/sept. 97—100.
5. W. Schaeffer, (1960), Beschaffenheit, Prüfung und Beurteillung hochfester Hobel — und Fördererketten für den Bergbau, *Glückauf*, **96**, *9*, 550—562.
6. N. Rudenko, (1964), *Materials Handling Equipment*, Peace Publishers, Moscow.
7. H. Segal, C. Linde, I. Purcariu, (1960), *Mașini de ridicat și de transportat*, Ed. tehnică, București.
8. B. A. Tauber, (1956), *Mașini de ridicat și de transportat în industria forestieră*, Ed. tehnică, București.
9. St. Nădășan, (1961), *Rezistența materialelor*, vol. III. Ed. Didactică și Pedagogică București.
10. Gh. Buzdugan, (1964), *Rezistența materialelor*, Ed. Didactică și Pedagogică București.
11. C. Massonnet, (1963), *Rezistance des matériaux*, *Tom.* II, Sciences et lettres, Liège.
12. H. Wolf, (1961), *Spannungsoptik*, Springer-Verlag.
13. N. Iosipescu, (1958), *Introducere în fotoelasticitate*, Vol. I, Ed. tehnică, București.
14. Gh. Buzdugan, M. Blumfeld, (1966), *Tensometria electrică rezistivă*, Ed. tehnică, București.
15. T. Babeu, (1968), *Studiul experimental al stării de tensiune din zaua de lanț cu punte*, Comunicările I.C.P.M.T.R., Timișoara.
16. L. Boleanțu, M. Fischer, T. Babeu, (1967), Unele particularități ale încercărilor de rezistență pe modele din elemente cu dimensiuni mici, *Studii și cercetări metalurgice*, **12**, *1*.

Lucrare primită la 4 martie 1969

MATERIALE SEMICONDUCTOARE TERMOELECTRICE

A. Aloman

Institutul politehnic, București

Lucrarea este consacrată unei probleme de un deosebit interes științific și practic, transformarea directă a energiei termice în energie electrică, cu ajutorul termoelementelor cu semiconductori.

Pe baza analizei randamentului termoelectrogeneratorilor și a eficienței termoelectrice se determină valorile optime ale proprietăților termoelectrice ale materialelor semiconductoare.

Se stabilesc criteriile de alegere a materialelor semiconductoare pentru termoelectrogeneratori și se studiază corelația dintre caracteristicile termoelectrice și celelalte proprietăți fizico-chimice. Se analizează dificultățile tehnologice care trebuie învinse pentru obținerea materialelor semiconductoare termoelectrice, în special pentru temperaturi ridicate.

Lucrarea evidențează care este stadiul actual și în ce direcție trebuie intensificate cercetările teoretice și experimentale privind materialele semiconductoare pentru termoelectrogeneratori.

Materiale semiconductoare au revoluționat știința și tehnica zilelor noastre. Aproape nu există domeniu științific sau tehnic în care semiconductorii să nu-și fi arătat calitățile lor remarcabile. In unele domenii tocmai folosirea materialelor semiconductoare a permis găsirea unor importante aplicații practice a unor fenomene de mult cunoscute. Așa stau lucrurile în domeniul fenomenelor termoelectrice.

Au trecut aproape 150 de ani de la descoperirea lor. Efectul termoelectric Seebeck a fost descoperit în 1822, efectul Peltier în 1834, iar în 1857 Thomson a descoperit efectul care-i poartă numele și a publicat teoria fenomenelor termoelectrice în cristale anizotrope. In 1920 a fost observat efectul Benedicks iar Bridgman în 1927 a descoperit în cristale efectul Peltier intern (efect Bridgman).

Termoelementele se folosesc din secolul trecut pentru măsurarea temperaturii. Problema folosirii lor ca sursă de energie electrică a fost pusă pentru prima dată în 1885 de Raleigh și apoi de Altenkirch în 1909—1911. Deoarece în acel timp singurele materiale conductoare cunoscute erau metalele, randamentul unor termoelectrogeneratori era doar de 0,1—0,6%.

Aceasta a făcut ca o perioadă să nu se mai acorde atenție aplicațiilor tehnice ale termoelectricității.

In 1930 A. F. Joffe a arătat că folosirea semiconductorilor în termoelectrogeneratori în locul metalelor ar mări substanțial randamentul lor pînă la 2,5—4%, ceea ce ar permite utilizarea lor practică.

In 1940 I. P. Maslakoveț a creat primul termoelement pe bază de semiconductori cu un randament de 3%. O ramură a termoelementului consta din PbS cu exces de S iar cealaltă din PbS cu exces de Pb.

A devenit clar că aplicațiile energetice ale termoelectricității: termoelectrogeneratorul, răcirea și încălzirea termoelectrică au nu numai un interes științific dar au și perspective reale de aplicare pe baza folosirii materialelor semiconductoare.

In ultimii 15—20 de ani cercetările teoretice și experimentale în domeniul termoelectricității au luat un mare avînt [1]—[11], [39]—[42].

Cu ajutorul semiconductorilor electronici solizi se obține în prezent un randament de peste 8% în condițiile unei funcționării îndelungate. Este posibil ca această limită să fie ridicată pînă la 15%, dacă sursa de căldură va avea temperaturi de peste 700 °C.

Termoelementele cu semiconductori se folosesc deja în energetica de mică putere (unde randamentul este mai puțin important în comparație cu simplitatea construcției, greutatea și gabaritul reduse), la utilizarea pierderilor de căldură ale mașinilor termice și ale reactoarelor nucleare, în frigidere termoelectrice și la încălzirea termoelectrică, precum și în cosmonautică ca surse de energie electrică.

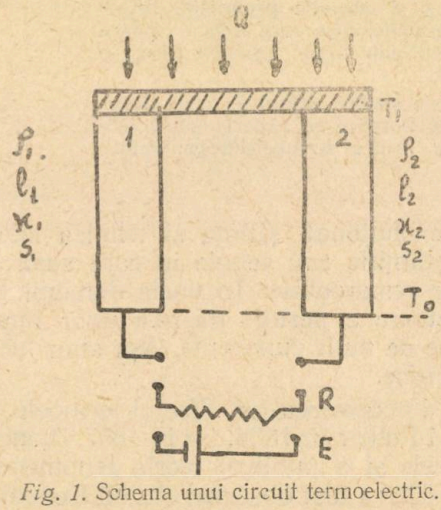


Fig. 1. Schema unui circuit termoelectric.

Schema unui circuit termoelectric ideal este arătată în *figura 1*, în care T_1 — reprezintă temperatura sursei de căldură iar T_0 — temperatura colectorului de căldură.

Circuitul termoelectric poate lucra în următoarele trei regimuri:

1. Termoelectrogenerator, cînd sarcina R este legată în serie cu sudura termoelementului care se găsește la temperatura T_0, iar sudura caldă primește o cantitate de căldură Q, astfel încît se creează o diferență de temperatură $T_1—T_0$, care va conduce la generarea unei forțe termoelectromotoare $\alpha_{12}\Delta T$ (efect termoelectric Seebeck), care dă naștere la un curent I în circuit.

2. Răcire termoelectrică sau transport de căldură în direcție opusă gradientului de temperatură, cînd în serie cu sudura T_0 este legată o sursă de

curent continuu E și atunci circuitul termoelectric poate fi utilizat pentru transportul de căldură de la sudura T_1 spre sudura T_0. Dacă $T_1<T_0$, dispozitivul funcționează ca frigider. Căldura Peltier Q este absorbită la sudura rece T_1 și este degajată la sudura caldă T_0.

3. Încălzirea termoelectrică — cînd căldura este absorbită la sudura caldă și se degajă la sudura rece, $T_1>T_0$.

Ne interesează în mod special cazul cînd circuitul termoelectric funcționează ca termogenerator, adică transformă energia termică în energie electrică. În acest caz randamentul reprezintă raportul dintre energia electrică utilă $W=I^2R$, degajată în circuitul exterior și energia cheltuită de sursa de căldură. Aceasta din urmă constă din căldura Peltier Q_1 și căldura care se pierde prin conductibilitate termică Q_T, din care se scade energia electrică $1/2\ I_r^2$ ce este redată sursei de căldură.

Astfel, pentru randament obținem relația

$$\eta=\frac{W}{Q_1+Q_r-\frac{1}{2}I^2r}=\frac{T_1-T_0}{T_1}\cdot\frac{\frac{m}{m+1}}{1+\frac{Kr}{\alpha_{12}^2}\cdot\frac{m+1}{T_1}-\frac{1}{2}\frac{T_1-T_0}{T_1}\cdot\frac{1}{m+1}} \tag{1}$$

în care

$$r=r_1+r_2=\left(\frac{\rho_1}{S_1}+\frac{\rho_2}{S_2}\right)l;\quad K=K_1+K_2=(\varkappa_1S_1+\varkappa_2S_2)\frac{1}{l};\quad m=\frac{R}{r}. \tag{2}$$

Prin alegerea secțiunilor optime S_1 și S_2, produsul Kr atinge cea mai mică valoare posibilă $Kr=(\sqrt{\varkappa_1\rho_1}+\sqrt{\varkappa_2\rho_2})^2$.

Notăm:

$$\frac{\alpha_{12}^2}{Kr}=z=\frac{\alpha_{12}^2}{(\sqrt{\varkappa_1\rho_1}+\sqrt{\varkappa_2\rho_2})^2}. \tag{3}$$

Valoarea optimă a parametrului m rezultată din calcule este

$$m_{opt}=M=\sqrt{1+\frac{1}{2}z(T_1+T_0)} \tag{4}$$

Efectuînd înlocuirile corespunzătoare obținem pentru randament relația:

$$\eta=\frac{T_1-T_0}{T_1}\cdot\frac{M-1}{M+\frac{T_0}{T_1}}=\frac{T_1-T_0}{T_1}\cdot\frac{\sqrt{1+z\frac{T_1+T_0}{2}}-1}{\sqrt{1+z\frac{T_1+T_0}{2}}+\frac{T_0}{T_1}}=\eta_1\cdot\frac{(1+zT_m)^{1/2}-1}{(1+zT_m)^{1/2}+\frac{T_0}{T_1}} \tag{5}$$

unde $\eta_1=\frac{T_1-T_0}{T_1}$, reprezintă randamentul termodinamic al unei mașini termice reversibile, iar expresia care înmulțește pe η_1 indică micșorarea aces-

tui randament ca rezultat al pierderilor ireversibile prin conductibilitate termică ($\varkappa$) și căldura Joule (ρ), ambele mărimi intrînd în relația care exprimă pe Z.

Din analiza relației (5) se poate trage concluzia că creșterea temperaturii sudurii calde T_1 mărește randamentul η al termoelementului, ca urmare a creșterii lui η_1 și a micșorării pierderilor ireversibile. Expresiile $\frac{T_1-T_0}{T_1}$ și $\frac{M-1}{M+\frac{T_0}{T_1}}$ cresc amîndouă, odată cu ridicarea temperaturii T_1. Factorul $\frac{M-1}{M+\frac{T_0}{T_1}}$ cu creșterea temperaturii se apropie de unitate.

Pentru realizarea randamentului maxim al termoelementului trebuie să se atingă valoarea maximă posibilă a produsului $Z\frac{T_1+T_0}{2}$, pentru materialul dat.

Parametrul Z, [grad^{-1}], (relația 3), se numește figura (factorul) de merit sau coeficientul de eficiență termoelectrică și depinde numai de proprietățile materialului.

Pentru caracterizarea materialelor fiecărei ramuri a termoelementului se pot folosi coeficienții $Z_1=\frac{\alpha_1^2}{\varkappa_1\rho_1}$ și $Z_2=\frac{\alpha_2^2}{\varkappa_2\rho_2}$. Și atunci pentru întregul termoelement:

$$\sqrt{Z}=\frac{\alpha_{12}}{\frac{\alpha_1}{\sqrt{Z_1}}+\frac{\alpha_2}{\sqrt{Z_2}}} \tag{6}$$

$\alpha_{12}=\alpha_1-\alpha_2$, dacă cuplul termoelectric este format din semiconductori de același tip n sau p.

$\alpha_{12}=\alpha_1+\alpha_2$, dacă cuplul termoelectric este format din semiconductori de tip diferit n și p. Desigur acest caz este cel mai avantajos.

Mărimea:

$$Z=\frac{\alpha^2}{\varkappa\rho} \tag{7}$$

care caracterizează calitatea substanței date ca material termoelectric trebuie să fie maximă (pentru caracterizarea materialului se folosesc uneori și mărimile $\gamma=ZT$, criteriul Ioffe, sau $\theta=ZT$ medie).

Parametrii α, ρ și $\varkappa$ sînt interdependenți întrucît toți sînt funcții de concentrația purtătorilor de sarcină n sau, ceea ce este același lucru, funcții de poziția nivelului Fermi, μ, în material. Relațiile prezentate mai jos sînt cele mai generale, valabile și pentru semiconductori și pentru metale

$$n=\frac{4\pi(2m^*KT)^{3/2}}{h^3}F_{1/2}(\mu^*) \tag{8}$$

unde

$\mu^* = \frac{\mu}{KT}$ — potențialul chimic redus,

$$\alpha = \pm \frac{K}{e}\left[\frac{r+1}{r+2} \cdot \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^*\right] \tag{9}$$

în care

$$F_r(\mu^*) = \int_0^\infty x^r \cdot f \cdot dx = \int_0^\infty x^r \cdot \frac{1}{e^{x-\mu}+1}\, dx \tag{10}$$

$x = \frac{\varepsilon}{KT}$ — energia cinetică redusă,

iar r reprezintă parametrul de împrăștiere a purtătorilor de sarcină

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \frac{16\pi e^2 m^* l_0(T)(KT)^{r+1}}{3h^3}(r+1)F_r(\mu^*), \tag{11}$$

$$l(\varepsilon, T) = l_0(T) \cdot \varepsilon^r, \tag{12}$$

în care l este drumul liber al electronilor, iar ε — energia cinetică a electronului.

$$\varkappa_e = \frac{16\pi m^* l_0(T)(KT)^{r+2}}{3h^3}\left[(r+3)F_{r+2}(\mu^*) - \frac{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*)}{(r+1)F_r(\mu^*)}\right]. \tag{13}$$

Termoconductibilitatea $\varkappa$ are însă în cazul general două componente, una fononică $\varkappa_f$ și una electronică $\varkappa_e$.

$$\varkappa = \varkappa_f + \varkappa_e = \frac{1}{3} C_v \cdot v \cdot \bar{\lambda} + L\sigma T \tag{14}$$

unde:

$\bar{\lambda}$ este drumul liber mijlociu al fononilor,
v — viteza sunetului,
C_v — căldura specifică.

Mărimea r, numită și factor de împrăștiere, caracterizează mecanismul de împrăștiere a purtătorilor de sarcină și depinde de natura forțelor interatomice din materialul dat, de defectele structurale și de impuritățile prezente.

$r = 0$. — pentru rețele atomice homopolare sau împrăștiere pe atomi neutri de impurități;

$r = 0{,}5$ — pentru rețele ionice, la temperaturi inferioare temperaturii Debye, ($T < \theta_D$);

$r = 1$, — pentru rețele ionice, la temperaturi superioare temperaturii Debye, ($T > \theta_D$);

$r = 2$ — pentru împrăștierea pe atomi ionizați de impurități sau în cazul semiconductorilor degenerați.

Sarcina găsirii maximului parametrului Z în funcție de energia nivelului Fermi redusă μ^*, ținînd seama că integralele Fermi sînt tabelate, este realizabilă dar în același timp și dificilă.

Totuși se poate demonstra că funcția $Z=f(\mu^*)$ sau $Z=f(n)$ are întotdeauna un maxim [12], [16], [22]—[25], [35] și pe o cale mai simplă, dacă presupunem că μ^* optim se află în domeniul concentrației purtătorilor, unde se poate aplica statistica clasică Maxwell-Boltzmann ($\mu^* < -2$, semiconductori nedegenerați). În acest caz expresiile pentru α, σ și $\varkappa$ se simplifică și devin niște funcții explicite de concentrația purtărilor n.

$$\mu^* = ln \frac{h^3 n}{2(2\pi m^* KT)^{3/2}} \tag{15}$$

$$\alpha = \pm \frac{K}{e}[r+2-\mu^*] = \pm \frac{K}{e}\left[r+2+ln\frac{2(2\pi m^* KT)^{3/2}}{h^3 n}\right], \tag{16}$$

$$\sigma = neu, \tag{17}$$

$$\varkappa_e = (r+2)\left(\frac{K}{e}\right)^2 \cdot T \cdot n \cdot e \cdot u. \tag{18}$$

Mărimea u reprezintă mobilitatea purtătorilor de sarcină [cm²/v. s.].

Dacă presupunem mai departe că la concentrația purtătorilor pentru care $Z=Z_{max}$ conductibilitatea termică electronică se poate neglija, iar conductibilitatea termică fononică nu depinde de n atunci:

$$Z \cong \frac{\alpha^2 \sigma}{\varkappa_f} \tag{19}$$

și

$$\frac{\partial z}{\partial n} = \frac{1}{\varkappa_f} \frac{\partial(\alpha^2\sigma)}{\partial n}.$$

Din relațiile (16) și (17) obținem:

$$\alpha^2\sigma = \frac{K^2}{e}\left[r+2+ln\frac{2(2\pi m^* KT)^{3/2}}{h^3 n}\right]^2 \cdot n \cdot u \tag{20}$$

Dependența parametrilor σ, α, $\alpha^2\sigma$ și $\varkappa$ de concentrație purtătorilor este ilustrată în schema din *figura 2*. Conductibilitatea electrică σ este aproximativ proporțională cu n. Forța termoelectromotoare însă, tinde către zero la $n \to \infty$ și $\alpha \to \infty$ cînd $n \to 0$. Termoconductibilitatea fononică nu depinde de n, iar cea electronică este proporțională cu n. Maximul mărimii $\alpha^2\sigma$ se află în domeniul apropiat de $n \simeq 10^{19}$ cm^{-3}, adică aproximativ cu 10^3 mai mică decît în metale. Deoarece termoconductibilitatea electronică este mică în comparație cu $\varkappa_f$ pentru această valoare a lui n, maximul figurii de merit Z va fi deplasat puțin spre concentrații mai mici față de maximul lui $\alpha^2\sigma$. În metale și aliaje mărimea Z este foarte mică, deoarece forța termoelectromotoare α tinde spre zero, iar $\varkappa_e$ este mare. În dielectrici $Z \simeq 0$ de-

oarece $\sigma \simeq 0$. Aceste considerații calitative explică de ce aplicațiile tehnice ale termoelectricității nu s-au dezvoltat pînă la apariția materialelor semiconductoare.

Condiția $\frac{\partial(\alpha^2\sigma)}{\partial n} = 0$, conduce la $\mu^* = r$ și atunci se obține pentru concentrația optimă a purtătorilor n_0 și corespunzătoare ei conductibilitatea, forța termoelectromotoare și Z_{max}, expresiile

$$n_0 = \frac{2(2\pi m^* KT)^{3/2}}{h^3} e^r, \tag{21}$$

$$\sigma_0 = e \cdot u \cdot \frac{2(2\pi m^* KT)^{3/2}}{h^3} e^r, \tag{22}$$

$$\alpha_0 = \pm 2\frac{K}{e} = \pm 172, \ [\mu V/grad], \tag{23}$$

$$Z_{max} \simeq 1{,}2 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{u}{\varkappa_f} \left(\frac{m^*}{m_0} \cdot \frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \cdot e^r \tag{24}$$

unde:

m_0 este masa electronului liber,

$T_0 = 293°K$ — temperatura ordinară.

Relațiile (21) și (23) pentru n_0 și α_0 sînt suficient de precise pentru aprecieri calitative și în multe cazuri și pentru calcule cantitative. Trebuie subliniat că valoarea lui n_0 nu este strict critică, deoarece în apropierea maximului său, Z este o funcție patratică de $(n - n_0)$ astfel încît o abatere de la n_0 cu 50%, provoacă micșorarea lui Z numai cu 6% [42].

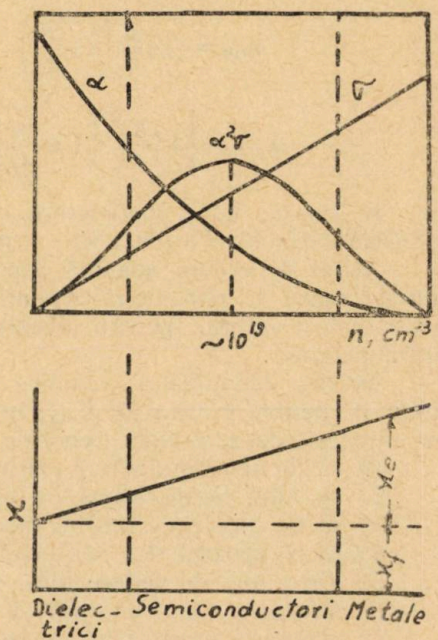


Fig. 2. Variația parametrilor termoelectrici în funcție de concentrația purt

Din relația (24) rezultă că trebuie căutate acele materiale termoelectrice care au raportul $u/\varkappa_f$ cît mai mare. În aceste materiale trebuie creată o concentrație a purtătorilor care să satisfacă condiția $\frac{\partial z}{\partial n} = 0$. Aceasta se poate realiza, de exemplu, pentru semiconductori cu $n \simeq 10^{16}$ cm^{-3} prin introducerea unor impurități donoare sau acceptoare, astfel încît n să atingă o valoare $\sim 10^{19}$ cm^{-3}. În privința masei efective a purtătorilor care este strîns legată de celelalte mărimi electrofizice, se poate spune în general că materialul termoelectric trebuie să posede raportul $u/m^*/m_0$ cît mai mare [1], [2].

Pentru cazul în care într-un semiconductor nedegenerat conductibilitatea electronică nu poate fi neglijată $\varkappa_e \sim \varkappa_f$, calculele dau următoarele valori optime [12] pentru n, α și Z.

$$n_{opt} = \frac{2(2\pi m^* KT)^{3/2}}{h^3} e^{r-2\frac{\varkappa_e}{\varkappa_f}} \tag{25}$$

$$\alpha_{opt} = \pm 2\frac{K}{e}\left(1+\frac{\varkappa_e}{\varkappa_f}\right) \tag{26}$$

$$Z_{max} = \left[4\left(\frac{K}{e}\right)^2\left(1+\frac{\varkappa_e}{\varkappa_f}\right)e\right]\left(\frac{u}{\varkappa_f}\right)\left(\frac{m^*}{m_0}\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \cdot e^{r-2\frac{\varkappa_e}{\varkappa_f}}. \tag{27}$$

În relația (27) coeficientul de eficiență termoelectrică este o funcție de șase variabile $Z = f(\varkappa_e, \varkappa_f, u, m^*, T, r)$.

Avînd în vedere această dependență a eficienței termoelectrice de un număr mare de parametri corelați, este foarte dificilă găsirea simultană a unor valori optime pentru fiecare din acești parametri, care să asigure un Z maxim.

Analiza cercetărilor teoretice și experimentale ne permite însă să stabilim că pentru a avea un Z_{max} materialele termoelectrice trebuie să posede următoarele caracteristici generale:

1) să fie semiconductori extrinseci,
2) să aibă temperatura de topire suficient de ridicată,
3) să fie materiale multicomponente,
4) în compoziția lor să intre elemente cu greutate atomică mare,
5) din punct de vedere fazic să reprezinte o soluție solidă,
6) structura lor cristalină să fie complicată sau defectă,
7) structura electronică de benzi să fie de asemenea complexă,
8) legătura chimică să fie heterodesmică (mixtă) dar în măsură suficientă covalentă.

Ținînd seama de caracteristicile cele mai generale pe care trebuie să le posede materialele termoelectrice (în special pentru termoelectrogeneratori), vom analiza mai amănunțit unele proprietăți mai importante ale lor.

Pentru ca efectul Seebeck să fie puternic în termoelement, trebuie ca forțele termoelectromotoare ale celor două ramuri să se însumeze. Aceasta are loc dacă o ramură este constituită din material semiconductor extrinsec de tip n, iar cealaltă din semiconductor de tip p. Materialele semiconductoare extrinseci trebuie să posede energia de ionizare a impurităților ΔEi mică și o asemenea valoare a benzii înterzice ΔE încît pînă la temperatura T_1 concentrația purtătorilor să fie practic determinată numai de atomii de impurități. De aici putem trage concluzia că banda interzisă a semiconductorului folosit în termoelectrogeneratori trebuie să fie cît mai mare. O bandă interzisă mare permite termoelementului să lucreze la temperaturi ridicate, fără înrăutățirea principalelor proprie-

tăți termoelectrice. Într-un material cu banda interzisă mare, formarea prin activare termică a perechilor electron-gol are loc la temperaturi mai ridicate. În general, formarea perechilor electron-gol provoacă micșorarea forței termoelectromotoare α și creșterea conductibilității termice $\varkappa$, ca urmare a difuziei perechilor electron-gol de la sudura caldă T_1 spre sudura rece T_0.

Materialul semiconductor pentru termoelemente trebuie să aibă o bandă interzisă $\Delta E \simeq 1—2$ *eV* [13], [14]. Limita inferioară este necesară pentru a asigura o concentrație a purtătorilor n, suficient de mică în tot intervalul de temperatură (numai în cazul unui raport mare a mobilităților purtătorilor, $u_n/u_p \gg 1$, se poate folosi un semiconductor cu banda interzisă mică). Limita superioară este necesară pentru păstrarea unei valori apreciabile a mobilității purtătorilor și a unei mase efective m^*, suficient de mică.

Pe baza unor calcule aproximative, unii autori [37], [35], [18], [15] consideră că la temperatura maximă de lucru a sudurii calde T_1, banda interzisă a materialului semiconductor trebuie să fie de 4—6 ori mai mare decît energia termică KT_1.

$4KT_1 < \Delta E_{T_1} < 6KT_1$

Din această inegalitate rezultă

$$T_1 \simeq 300\ °\text{K}, \quad \Delta E_{T_1} \simeq 0{,}1—0{,}15\ \text{eV},$$

$$T_1 \simeq 800\ °\text{K}, \quad \Delta E_{T_1} \simeq 0{,}26—0{,}39\ \text{eV},$$

$$T_1 \simeq 1900\ °\text{K}, \quad \Delta E_{T_1} \simeq 1\ \text{eV}.$$

Aceste calcule aproximative nu corespund adesea cu datele experimentale obținute pe diverse materiale termoelectrice.

Banda interzisă se micșorează cu creșterea numărului de ordine al elementului, deoarece energia de legătură a electronilor de valență scade. Mărimea benzii interzise depinde de caracterul legăturii chimice în material și de valoarea forțelor de legătură interatomică. Cu creșterea componentei ionice a legăturii chimice banda interzisă crește. În substanțele cu legătură ionică ΔE este proporțională cu energia legăturii.

Temperatura de topire a unui material semiconductor folosit în termoelectrogeneratori trebuie să fie suficient de ridicată pentru ca să permită funcționarea la temperaturi mari unde randamentul termoelementului este mai bun.

Temperatura maximă de lucru se alege de obicei $T_1 \simeq 0{,}75 T_{top}$. Pentru unele materiale stabile se poate merge pînă la $T_1 \simeq 0{,}9\, T_{top}$.

Conductibilitatea termică este unul din cei mai importanți factori care influențează eficiența materialelor termoelectrice. Pentru Z_{max} conductibilitatea termică trebuie să fie cît mai mică. Conductibilitatea termică fononică variază mai puțin cu compoziția chimică și textura decît proprietățile

electrice. De aceea, în general, în primul rînd trebuie aleasă ca material termoelectric o substanță cu conductibilitate termică fononică mică. O mică conductibilitate termică presupune o lungime mică a drumului liber mijlociu al fononilor, ca rezultat al anarmonismului în rețeaua cristalină.

Pentru ca o substanță folosită ca material termoelectric să aibă conductibilitate termică fononică scăzută este necesar să posede următoarele caracteristici :

1) căldura specifică Cv, mică,
2) conductibilitate electrică σ, mică,
3) greutate atomică medie mare,
4) să reprezinte o soluție solidă,
5) să fie un semiconductor extrinsec puternic dopat,
6) rețeaua cristalină să fie complicată sau defectă,
7) rețeaua cristalină să conțină în nodurile sale vecine atomi care diferă substanțial ca mărime și greutate,
8) elementele componente să aibă mulți izotopi,
9) ionicitatea legăturii chimice să fie apreciabilă,
10) coeficientul de dilatare termică să fie scăzut, iar dilatarea termică puternic anizotropă,
11) temperatura Debye scăzută,
12) deoarece conductibilitatea termică fononică $\varkappa_f$ scade cu temperatura, trebuie ca termoelementul să lucreze la temperaturi cît mai mari $T_1 \simeq 0{,}9\, T_{top}$.

Desigur este greu ca toate aceste cerințe ale creșterii anarmonismului în rețeaua cristalină să fie satisfăcute de un singur material.

Cercetările experimentale efectuate pe un mare număr de materiale termoelectrice au arătat că o eficiență termoelectrică ridicată se obține dacă la temperatura de lucru T_1 se asigură o conductibilitate termică totală $\varkappa = (\varkappa_f + \varkappa_e) \leqslant 0{,}01$ w/cm. grad

Odată cu respectarea condiției conductibilității termice minime este de dorit ca mobilitatea purtătorilor să rămînă suficient de mare. Pentru maximum Z, raportul $u/\varkappa_f$ trebuie să fie cît mai mare (v. relația (24)). Acest lucru este realizabil mai ușor în cazul rețelei cristaline în care raportul drumului liber mijlociu al electronilor și al fononilor este mare iar masa efectivă m^* este de asemenea mică. La introducerea unor impurități care măresc conductibilitatea electrică este de dorit ca mobilitatea să nu scadă mult. Condițiile de mai sus sînt satisfăcute mai ușor în cazul rețelelor cristaline atomice sau moleculare cu oscilațiile acustice preponderente în spectrul termic și formate din atomi cu greutate atomică mare. Mobilitatea crește prin trecerea spre elemente grele, deoarece cu creșterea dimensiunilor stratului electronic și a numărului electronilor din el cește polarizabilitatea atomilor sau ionilor și se atenuează relieful potențialului rețelei cristaline.

Legătura chimică covalentă asigură o mobilitate ridicată a purtătorilor dar în același timp și o conductibilitate termică fononică importantă. Le-

gătura ionică dă valori mici ambilor parametri. De aceea, într-un material semiconductor termoelectric legătura chimică trebuie să fie covalentă-ionică. Materialele termoelectrice de perspectivă sînt și compușii intermetalici semiconductori în care mobilitatea purtătorilor atinge valori ridicate, iar legătura chimică este în principal covalentă-metalică. Dacă acești compuși sau aliaje au drept componenți elemente cu greutate atomică mare, din grupele mijlocii ale tabloului periodic, atunci și conductibilitatea termică este scăzută iar raportul $u/\varkappa_f$ va avea valori mari.

In soluții solide formate prin introducerea unor impurități neutre sau din compuși semiconductori cu rețeaua cristalină asemănătoare, perturbarea ordinei apropiate (deformarea rețelei cristaline) provoacă o împrăștiere puternică a fononilor care posedă o lungime de undă mică și nu împrăștie electronii și golurile cu lungimi de undă mai mari. Deci, prin formarea soluțiilor solide conductibilitatea termică fononică se micșorează sensibil, iar mobilitatea purtătorilor rămîne aproape neschimbată. Ca urmare crește raportul $u/\varkappa_f$ și se îmbunătățește eficiența termoelectrică a materialului Z.

Mobilitatea purtătorilor în materialul termoelectric semiconductor este cu atît mai mare cu cît la temperaura de lucru dată a termoelementului intensitatea oscilațiilor termice este mai mică, deci cu cît este mai ridicată temperatura Debye a materialului.

Purtătorii de sarcină trebuie să fie într-un material termoelectric, mobili și ușori. Masa lor efectivă trebuie să fie redusă, deoarece în orice condiții pentru o eficiență termoelectrică maximă este necesar ca raportul $u/m^*/m_0$ să fie cît mai mare.

Intrucît coeficientul Seebeck, α (forța termoelectromotoare) determină direct tensiunea dezvoltată de termoelectrogenerator s-ar părea că materialele cele mai adecvate ar fi cele care au valoarea α maximă.

Dar mărimile α, ρ și $\varkappa$, după cum am văzut mai sus, nu sînt independente ci sînt determinate într-o anumită măsură de concentrația și mobilitatea purtătorilor. Maximul pe curba $\alpha^2/\rho = f(n)$ (v. figura 2) se află după diverși autori în intervalul de concentrație $3 \cdot 10^{18}$—$3 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} [15], 10^{19}—10^{20} [34], $\sim 10^{20}$ [38] (In acest caz, valorile optime pentru rezistivitate se consideră a fi 10^{-2}—10^{-3} Ω cm). In *figura 3* se indică domeniul materialelor termoelectrice cu n și α optime.

La asemenea concentrații ale purtătorilor, nivelul Fermi se găsește aproape la limita inferioară a benzii de conducție sau limita superioară a benzii de valență și deci poate apare o degenerare parțială. Forța termoelectromotoare corespunzătoare unui astfel de nivel Fermi are ordinul de mărime ± 200 μV/°C. La valori mai mari ale lui α, concentrația purtătorilor scade și prin urmare scade și conductibilitatea electrică, (Z se micșorează), așa că se preferă materiale cu forța termoelectromotoare mai mică.

Există trei cazuri [16] în funcție de valoarea relativă a conductibilității termice electronice și fononice (v. relația (26)) pentru care forța ter-

moelectromotoare trebuie să atingă anumite valori pentru care Z să fie maxim :

1) dacă $\varkappa_f \gg \varkappa_e$, adică $\varkappa_f \gg L\sigma T$, pentru orice valori ale lui σ

$$\alpha \simeq \pm 2\frac{K}{e} = \pm 172\,\mu\text{V/grad},$$

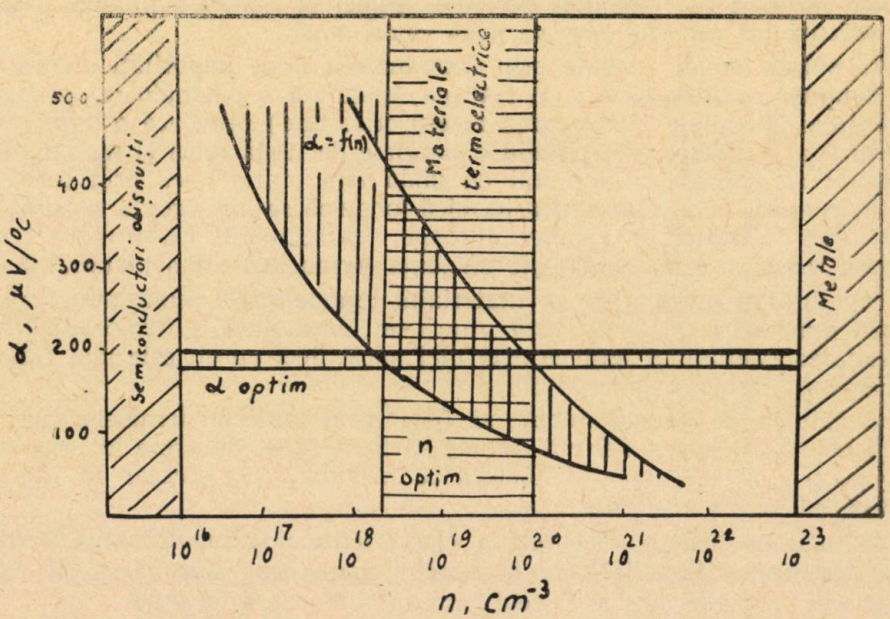


Fig. 3. Forța termoelectromotoare în funcție de concentrația purtătorilor.

2) dacă $\varkappa_f \sim \varkappa_e$ pentru orice valori ale lui σ

$$\alpha = \pm 2\frac{K}{e}\left(1 + \frac{\varkappa_e}{\varkappa_f}\right) = \pm 172\left(1 + \frac{\varkappa_e}{\varkappa_f}\right),$$

3) dacă $\varkappa_f \ll L\sigma T$

$$\alpha = \pm 2\frac{|K}{e} \cdot L\sigma T = \pm 172 \cdot L\sigma T \quad \text{şi} \quad z = \frac{\alpha^2}{LT}.$$

În acest din urmă caz rezultă că pentru Z ridicat, α poate lua valori oricît de mari. Aici intervine însă limitarea aplicabilității fizice a relației matematice (26) dacă $\varkappa_f \leqslant 10^{-4}$.

Remarcăm că în cazul cînd $\varkappa_e$ este apropiat sau chiar mai mare decît $\varkappa_f$, este recomandabil să scădem σ (micșorînd n), deoarece astfel raportul

$\sigma/\varkappa$ se modifică puțin, în timp ce α crește sensibil datorită micșorării concentrației purtătorilor.

Dacă nu facem simplificările care duc la concluzia că $\alpha_{optim} = \pm$ $\pm 172\,\mu V/grad$, și ținînd seama de influența mecanismului de împrăștiere a purtătorilor, pentru eficiența termoelectrică ridicată coeficientul Seebeck poate lua valori între 150 și 400 $\mu V/grad$ [14].

În termoelectrogeneratorul ideal toți parametrii termoelectrici $\varkappa$, ρ, $\varkappa$ ar trebui să fie optimi și aproape invariabili cu temperatura. În realitate ei variază cu temperatura [32], (v. figura 4).

Materialele termoelectrice se pot caracteriza prin valorile medii ale parametrilor [41] în intervalul de temperatură T_1—T_0.

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_0) \tag{28}$$

$$\bar{\varkappa} = \frac{2}{\frac{1}{\varkappa_1} + \frac{1}{\varkappa_0}} \tag{29}$$

și întrucît pentru un semiconductor

$$\rho T^m = \text{const.} \tag{30}$$

se obține pentru valoarea medie

$$\bar{\rho} = \frac{1}{m} ln \frac{T_1}{T_0}(\rho_1 - \rho_0). \tag{31}$$

Din relațiile (21) sau (25) rezultă că pentru eficiența termoelectrică maximă, concentrația purtătorilor ar trebui să varieze slab cu temperatura după legea $n \sim T^{3/2}$. Această cerință nu este satisfăcută de semiconductorii obișnuiți, în care n variază exponențial cu temperatura. Există însă materiale semiconductoare numite „semimetale", în care concentrația purtătorilor rămîne practic constantă într-un interval larg de temperaturi. „Semimetalele" sînt materiale semiconductoare extrinseci cu concentrația de impurități

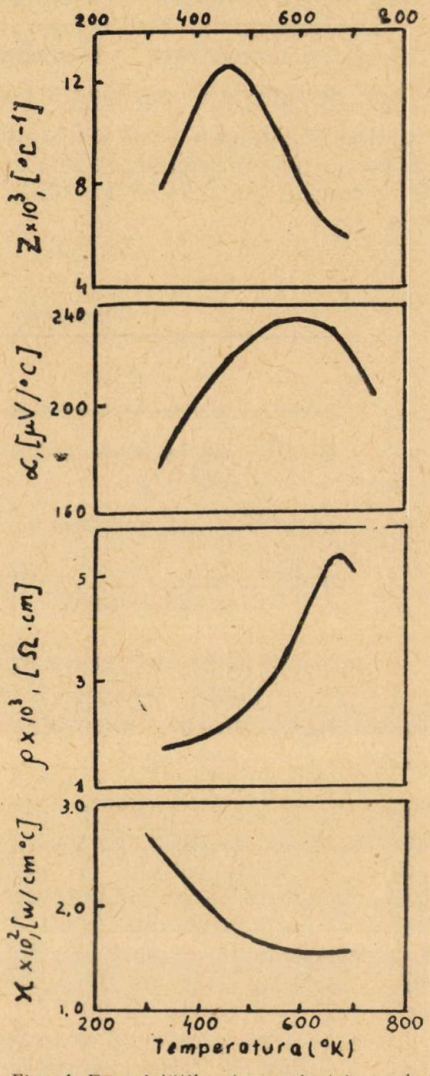


Fig. 4. Proprietățile termoelectrice ale compusului ZnSb în funcție de temperatură.

$N \sim 10^{18}$—10^{19} și cu energia de ionizare a impurităților foarte mică, astfel încît chiar la temperaturi foarte scăzute toate impuritățile sînt ionizate și în consecință concentrația purtătorilor rămîne constantă pînă la temperaturi ridicate, la care apare conductibilitatea intrinsecă. Mărirea intervalului de temperatură, în care n rămîne practic constant, o putem realiza prin alegerea unor „semimetale" cu banda interzisă ΔE, suficient de mare.

Dependența lui Z de temperatură, $Z \sim T^{3/2} \cdot u/\varkappa_f$, este determinată și de variația cu temperatura a raportului $u/\varkappa_f$. Dacă eliminăm cazul $T < \theta_D$, care nu are deocamdată importanță practică, atunci $\varkappa_f \sim \frac{1}{T}$ în cazul împrăștierii fononilor de fononi și $\varkappa \simeq$ constant în cazul împrăștierii de defectele rețelei cristaline. În consecință, pentru dependența lui Z de temperatură, în funcție de variațiile $u = f(T)$ și $\varkappa = f(T)$, se pot întîlni cazurile prezentate în *tabela 1*.

Tabela 1.

Dependența lui Z de temperatură

$u = f(T)$	$\varkappa_f \sim 1/T$ rețea ideală	$\varkappa_f \simeq$ const. rețea defectă
$u = T^{3/2}$, împrăștiere pe ionii de impurități	$Z \sim T^4$	$Z \sim T^3$
$u = T^{-3/2}$, rețele atomice	$Z \sim T$	$Z \simeq$ const.
$u = T^{-3}$, rețea cu legătură chimică covalentă-metalică	$Z \sim T^{-1/2}$	$Z \sim T^{-3/2}$

Pentru termoelectrogeneratori, cele mai favorabile ar fi cazurile $Z \sim T^3$ și $Z \sim T^4$ iar pentru refrigerare cazul $Z \sim T^{-3/2}$. În prezent sînt realizate practic pentru anumite intervale de temperatură, în cazul termoelectrogeneratorilor, $Z \simeq$ const sau $Z \sim T$.

Pentru a obține un Z mare într-un interval larg de temperatură și pentru ca în toate porțiunile unui termoelement care se află la temperaturi diferite să fie asigurat un n și α optim, se poate folosi confecționarea ramurilor termoelementului cu concentrație variabilă a impurităților pe direcția gradientului de temperatură, sau se pot utiliza cascade de termoelemente ca în schema din *figura 5*. În *figura 6* [13], se prezintă o cascadă de termoelemente pe bază de PbTe +25% SnTe—Bi_2Te_3 +25% Bi_2Se_3 și GeTe + 10% $AgSbTe_2$—Sb_2Te_3 + 25% Bi_2Te_3 care are în intevalul 175—525 °C un Z mediu $= 1{,}75 \cdot 10^{-3} grad^{-1}$!

Rezolvarea problemei transformării energiei termice în energie electrică, cu ajutorul termoelementelor cu semiconductori, poate fi realizată prin abordarea unui front larg de cercetări teoretice și experimentale. În primul rînd este necesară intensificarea studierii proprietăților termoelec-

trice ale unui mare număr de semiconductori, în vederea stabilirii unor relații cantitative între ele, și natura și structura substanței, precum și pentru a avea posibilitatea alegerii celor mai eficiente materiale termoelectrice. Pentru termoelectrogeneratori, tehnica cere elaborarea și studierea

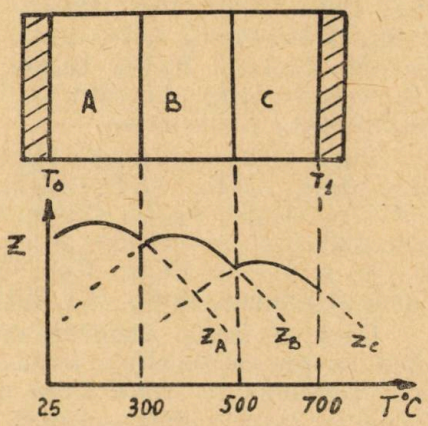


Fig. 5. Schema unei cascade de termoelemente.

în special a unor substanțe refractare, deoarece numai materialele termoelectrice utilizabile la temperaturi ridicate asigură un randament mare al termoelementului. De aceea, în ultimul timp se acordă o atenție deosebită

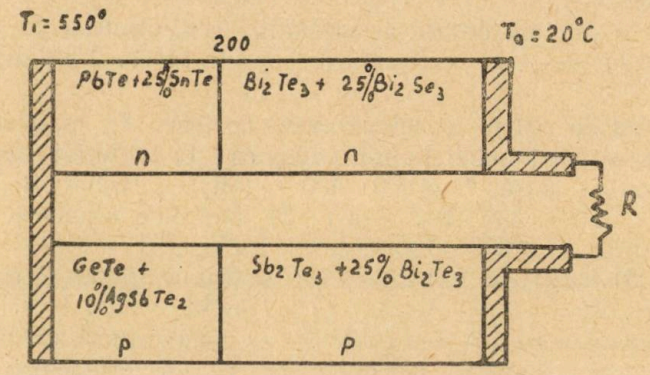


Fig. 6. Cascadă de termoelemente care funcționează în intervalul 20—550 °C

compușilor elementelor de tranziție, cu proprietăți semiconductoare și refractaritate ridicată. Studierea proprietăților electrice, termice și magnetice, corelată cu structura lor electronică și cristalină, ne poate conduce la înțe-

legerea naturii legăturii chimice și a mecanismului conductibilității în acești compuși. Căutările de noi materiale termoelectrice au dus la includerea în cîmpul de cercetare și a unor compuși ai elementelor mai greu accesibile, lantanide și actinide [43]—[46].

Dintre materialele termoelectrice studiate pînă în anul 1958 amintim: PbS, PbSe, PbTe, PbS—PbSe, PbS—PbSe—PbTe, SnTe, PbTe—SnTe, ZnSb, CdSb, $CoSb_3$, InTe, ZnO, Cu_2S, GaAs, InAs, InP, InAs—GaAs, Ge—Si, Cu_8Te_3S, Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3, Bi_2Te_3—Bi_2Se_3, Bi_2Te_3—Sb_2Te_3, $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$, $Li_x(Mn, Co, Ni, Cu)_{1-x}O$, $SrTiO_3$ și alți titanați, $Ni_7ZnFe_{24}O_{48}$ și alte ferite.

După 1960 se studiază: MnTe, $(Na, Li)_xMn_{1-x}Te$, $Na_xMn_{1-x}Te_{1-y}Se_y$, InAs—InP, GeTe, GeTe—Bi_2Te_3, $AgSbTe_2$, $AgSbTe_2$—(Ge, Sn, Pb)Te, $CuGaTe_2$, Ag_2Se, Ag_2Te, Ca_2Sn, Ca_2Pb, Sr_2Pb, Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Pb, semiconductori amorfi din sistemele As—Se—Te și As—S—Te, aliaje Ti—As și Ti—Sb, Ce_2S_3—CeS, Gd_2Se_3—GdSe și alte calcogenuri de lantanide și actinide, $MnSi_2$, $(Cr, Mn)Si_2$, $MoSi_2$, HgTe—In_2Te_3 și alți compuși.

Dacă am face o clasificare din punct de vedere chimic, rezultă că prezintă interes ca materiale termoelectrice (ținînd seama și de necesitatea unor substanțe cu temperatură de topire ridicată) următoarele tipuri de compuși: oxizi, sulfuri, selenuri, telururi, nitruri, fosfuri, arseniuri, antimoniuri, bismutiuri, carburi, siliciuri, germaniuri, staniuri, plumbiuri, boruri și soluții solide pe baza lor, oxizi complecși, oxisulfuri, borocarburi, oxicarburi, carbonitruri, sulfoseleniuri, sulfotelururi, selenotelururi, arsenofosfuri ș. a. Este preferabil ca acești compuși să fie ai unor metale grele sau de tranziție.

În *tabela 2* sînt prezentate proprietățile termoelectrice la temperatura ordinară ale unor compuși semiconductori, iar în *tabela 3* ale unor elemente și aliaje.

Din punctul de vedere al temperaturii de lucru T_1, materialele pentru termoelemente se pot împărți în trei categorii: **1)** materiale termoelectrice pentru temperatură joasă, $T_1 \leqslant 300$—400 °C (Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3—Bi_2Se_3, Bi_2Te_3—Sb_2Te_3, ZnSb, $AgSbTe_2$, ș. a.); **2)** materiale termoelectrice pentru temperaturii medii, $T_1 \leqslant 600$—700 °C (PbS, PbSe, PbTe—PbSe—PbTe, InTe, GeTe ș. a.): **3)** materiale termoelectrice pentru temperaturi ridicate, $T_1 \geqslant 700$ °C (MnTe, Ge—Si, ZnO, Ce_2S_3—CeS, Gd_2Se_3—GdSe ș. a.).

Pe baza unui material termoelectric de temperatură medie, PbTe, se obțin, de exemplu, următorii parametri pentru un termoelectrogenerator:
— Ramura *n*: *PbTe(—)*, $\alpha_1 = -170\ \mu V/grad$, $\sigma_1 = 1\,000\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\varkappa_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ cal/cm.s.grad., $Z_1 = 1 \cdot 10^{-3}\ grad^{-1}$.
— Ramura *p*: PbTe(+), $\alpha_2 = 170\ \mu V/grad$, $\sigma_2 = 1\,000\ \Omega^{-1}, cm^{-1}$, $\varkappa_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ cal/cm.s.grad, $Z_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}\ grad^{-1}$.

Conform relației (3) se obține $Z_{med} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\ grad^{-1}$, iar conform relației (5) rezultă un randament al termoelementului $\eta \simeq 6\%$.

Tabela 2

Proprietățile termoelectrice ale unor compuși semiconductori

Material	α $\frac{\mu V}{grad}$	ϱ $\Omega \cdot cm$	$\varkappa$ $\frac{W}{cm \cdot grad}$	Z $grad^{-1} \times 10^3$	ΔE eV	T_{top} °C
PbS	−160	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	0,022	0,9	1,17	1 110
PbSe	−160	$9{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,024	1,35	0,35	1 088
PbTe	−160	$6{,}67 \cdot 10^{-4}$	0,028	1,5	0,35	930
Bi_2Se_3	−200	$2 \cdot 10^{-3}$	0,014	0,8	0,35	706
Bi_2Te_3(p)	+240	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	0,02	1,51	0,16	585
Bi_2Te_3(n)	−202	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,0216	2,16	0,16	585
Sb_2Te_3	+100	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	0,032	0,9	0,3	622
$(Bi_2Te_3)0{,}75(Bi_2Se_3)0{,}25$	−208	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	0,0113	2,8	0,3	—
$(Sb_2Te_3)0{,}75(Bi_2Te_3)0{,}25$	+180	$6{,}53 \cdot 10^{-4}$	0,0141	3,5	—	611
(PbTe)0,5(PbSe)0,5	−160	$1{,}11 \cdot 10^{-3}$	0,012	1,8	—	—
Ag_2Te	−129	$1 \cdot 10^{-3}$	0,0125	1,3	0,17	959
Ag_2Se	−148	$7{,}3 \cdot 10^{-2}$	0,0131	2,3	0,075	897
ZnSb	+200	$2{,}86 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,7	0,5	506
$CoSb_3$	−200	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,4	0,5	859
SnTe	− 35	$1{,}03 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,26	790
$CeS_{1,37}$	−140	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,0117	0,2	—	—
$NdTe_{1,45}$	−240	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,009	0,9	—	—
$CeS_{1,37}(SrS)_{0,038}$	−150	$2 \cdot 10^{-3}$	0,008	1,41	—	—
$CeTe_{1,4}(SrTe)_{0,2}$	−210	$4 \cdot 10^{-3}$	0,015	0,73	—	—
$AgSbTe_2$	+220	$5 \cdot 10^{-3}$	0,007	1,38	0,6	576
Mg_2Si	−406	0,149	0,0417	0,11	0,7	1 102
Mg_2Sn	− 65	$6{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,044	0,061	0,26	778
$(Mg_2Si)_{0,9}(Mg_2Sn)_{0,1}$	−345	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	0,0364	0,662	0,58	990
Mg_2Ge	−465	0,204	0,087	0,051	0,615	1 115
Mg_2Pb	+ 31	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,0175	0,178	0,08	550
$(Mg_2Ge)_{0,9}(Mg_2Pb)_{0,1}$	−340	$6{,}33 \cdot 10^{-2}$	0,0814	0,95	0,26	975
InSb	−365	$2 \cdot 10^{-3}$	0,167	0,4	0,18	525
GeTe	+ 30	$1{,}43 \cdot 10^{-4}$	0,0687	0,09	—	725
$CuGaTe_2$	+340	$4 \cdot 10^{-2}$	0,064	0,045	1	870
$MnSi_{1,73}$	+110	$5 \cdot 10^{-3}$	0,011	0,22	0,6	1 145

Tabela 3

Proprietățile termoelectrice ale unor elemente și aliaje

Denumirea	Simbol sau compoziție	α [μv/grad]	ϱ [μΩ·cm]	$\varkappa$ $\left[\frac{W}{cm \cdot grad}\right]$	T_{top} °C
Aluminiu	Al	−0,4	2,6548	2,22	660
Alumel	95% Ni + 5% (Al, Si, Mg)	−17,3	34	—	1 450
Bismut	Bi	−68	106,8	0,105	271,3
Wolfram	W	+3,6	5,65	1,665	3 410
Fier	Fe	+15	9,71	0,755	536,5
Aur	Au	+2,9	2,35	2,97	1 063
Iridiu	Ir	+2,1	5,3	0,587	2 454
Cadmiu	Cd	+4,6	6,83	0,922	320,9
Cobalt	Co	−21,4	6,24	0,691	1 495
Constantan	60% Cu + 40% Ni	−33,4	47,5	0,226	1 220
Copel	56% Cu + 44% Ni	−44,4	49	—	1 250
Siliciu	Si	+443,6	10^9	0,838	1 410
Alamă	55% Cu + 45% Zn	+6,6	8	1,09	900
Magneziu	Mg	−0,3	4,45	1,54	650
Manganin	84% Cu + 13% Mn + + 2% Ni + 1% Fe	+3,6	42	2,096 3,94	910
Cupru	Cu	+3,2	1,673		1 083
Molibden	Mo	+7,6	5,2	1,425	2 610
Nichel	Ni	−20,8	6 84	0,923	1 453
Nicrom	80% Ni + 20% Cr	−18	99	—	1 400
Staniu	Sn	−0,2	11	0,65	231,9
Paladiu	Pd	−10,1	10,8	0,705	1 552
Platina	Pt	−4,4	10,6	0,692	1 769
Rhodiu	Rh	−1	4,51	0,881	1 966
Plumb	Pb	0	20,65	0,348	327,4
Selen	Se	+930,6	10^8	0,1885	217
Argint	Ag	+2,8	1,59	4,19	960,8
Stibiu	Sb	+44,2	39	0,188	630,5
Tantal	Ta	+0,7	12,45	0,545	2 996
Telur	Te	+405	$6 \cdot 10^4$	0,0587	449,5
Carbon (gr)	C	−1,4	1 375	0,239	3 727
Cromel	90% Ni + 10% Cr	+24	70	0,201	1 450
Zinc	Zn	+3,1	5,916	1,132	419,5
Ytriu	Y	+2,2	57	0,147	1 509
Potasiu	K	−13,6	6,15	1,01	63,7
Sodiu	Na	−6,5	4,2	1,34	97,82
Mercur	Hg	−4,4	98,4	0,0822	−38,36
Cesiu	Cs	+0,2	20	—	28,7
Aliaj	87% Pt + 13% Rh	+2	19	—	1 800
Aliaj	60% Au + 30% Pd + 10% Pt	−27,5	34	—	1 430
Aliaj	95% Bi + 5% Sn	+45,6	275	—	250
Aliaj	97% Bi + 3% Sb	−74,4	174	—	300
Aliaj	99,6% Te + 0,4% Bi	+191	2 920	0,025	—
Aliaj	99,1% Te + 0,9% Sb	+136	2 300	0,029	—
Aliaj	98,5% Te + 1,5% S	+575	$3,5 \cdot 10^6$	0,022	—
Aliaj	51,7% Sb + 48,3Cd	+308	$1,2 \cdot 10^5$	—	456
Aliaj	65% Sb + 35% Cd	+106	790	0,038	—
Aliaj	75% Sb + 25% Cd	+111	690	0,025	—

In *tabela 4* se prezintă randamentul unor termoelectrogeneratori.

Tabela 4

Randamentul unor termoelectrogeneratori

Nr.	Ramura *n*	Ramura *p*	T_1 °C	η %	Nr.	Ramura *n*	Ramura *p*	T_1 °C	η %
1	PbTe	ZnSb + GeTe	600	3,7	5	PbTe	PbTe	600	6
2	PbS	ZnSb	420	4,3	6	Bi_2Te_3	Bi_2Te_3	325	9,2
3	$CoSb_3$	ZnSb	420	4,8	7	Bi_2Te_3 + Bi_2Se_3	Bi_2Te_3 + Sb_2Te_3	325	13,5
4	PbTe	ZnSb	420	4,8					

Dificultatea alegerii materialelor pentru termoelemente constă în aceea că nu ne putem conduce numai după valoarea mare a forței termoelectromotoare și a variației ei, de dorit lente și liniare în intervalul temperaturilor de lucru (În *tabela 5* se prezintă forța termoelectromotoare la temperatura ordinară pentru unele materiale semiconductoare). Necesitatea unui α mare și a unei rezistivități mici (pentru a asigura un Z ridicat) este contradictorie. De obicei cu cît rezistivitatea unui material este mai mare cu atît și forța termoelectromotoare este mai mare. De exemplu, seleniul și telurul care au forțe termoelectromotoare foarte mari $\alpha_{Se} = +935\ \mu V/grad$ și $\alpha_{Te} = +405\ \mu V/grad$ (v. *tabela 3*) sînt inutilizabile pentru termoelemente datorită rezistivității lor ridicate. Dacă ținem seama și de necesitatea pentru un material termoelectric de a avea o termoconductibilitate minimă, găsirea unei soluții optime este și mai dificilă.

Criteriile generale de alegere a materialelor termoelectrice analizate detaliat mai sus ne servesc la găsirea soluțiilor de compromis, pentru a asigura un $\varkappa$ minim și un $\alpha^2\sigma$ maxim.

Practic, în studierea unui material termoelectric trebuie acordată o deosebită importanță variației proprietăților termoelectrice α, ρ, $\varkappa$ și a eficienței termoelectrice cu temperatura. De la substanță la substanță, această variație poate fi mult diferită. Pentru un material semiconductor folosit în termoelectrogeneratori, un Z mic la temperatura camerei nu ne indică posibilitățile reale ale materialului. Într-un anumit interval de temperatură acest material poate avea o eficiență ridicată și în consecință este adecvată folosirea lui într-o cascadă de termoelemente.

Pentru obținerea unor materiale termoelectrice de calitate trebuie învinse și dificultăți tehnologice. Cele mai bune proprietăți termoelectrice se obțin pe monocristale, dar obținerea monocristalelor de soluții solide este dificilă și costisitoare. De aceea, soluția tehnico-economică utilizabilă este folosirea materialelor policristaline obținnute prin topire sau prin sinterizarea pulberilor. Trebuie subliniat că pentru executarea ramurilor termoelementelor, din punct de vedere tehnologic și economic este mai avantajoasă folosirea probelor presate și sinterizate.

Tabela 5

Forța termoelectromotoare a unor materiale semiconductoare

Material	α [μV/grad]	Material	α [μV/grad]	Material	α [μV/grad]	Material	α [μV/grad]
$PbSb_2Se_4$	−900	$CoSb_3$	−200	Mg_2Pb	+31	MoS_2	+300
CdTe	−820	FeS_2	−200	GeTe	+30	$CuGaTe_2$	+340
Tl_2S	−780	$B_{13}C_2$	−180	CdO	+30	Mn_2O_3	+385
MoS	−770	PbS	−160	$AgTlTe_2$	+60	$CuSbSe_2$	+400
MnS	−770	PbSe	−160	$FeSe_2$	+62	Te	+405
V_2O_5	−750	PbTe	−160	$FeTe_2$	+64	$MnTe_2$	+439
WO_3	−740	Ag_2Se	−148	AlAs	+70	Si	+443
ZnO	−714	$CeS_{1,37}$	−140	$CuGaSe_2$	+75	CoO	+450
CuO	−700	SnO	−140	Cu_2Se	+80	$CuInSe_2$	+480
Fe_2O_3	−613	Ag_2Te	−129	Bi_2S_3	+80	$AgSbSe_2$	+480
$CdIn_2Te_4$	−580	$AgBiSe_2$	−106	$CuTlTe_2$	+80	Mg_3Sb_2	+600
FeO	−500	$AgInTe_2$	−100	$CrSi_2$	+87	SiC	+800
Mg_2Ge	−465	$AgFeTe_2$	−70	$AgGaSe_2$	+90	$AgTlSe_2$	+800
Fe_3O_4	−430	Mg_2Sn	−65	Sb_2Te_3	+100	Tl_2S	+800
Mg_2Si	−406	$AgFeSe_2$	−45	$MnSi_{1,73}$	+110	CdTe	+820
$AgInSe_2$	−370	CdO	−40	$CrTe_2$	+125	Se	+930
InSb	−365	SnTe	−35	$FeTiO_3$	+140	$AgGaTe_2$	+950
$ZnIn_2Te_4$	−320	YC	−34,6	Zn_4Sb_3	+157	$ZnIn_2Se_4$	+1 050
SiC	−300	WC	−23,3	$ReSi_2$	+174	Ftalocianină	
Violantron	−300	CuS	−7	ZnSb	+200	cu cupru	+1 100
B	−300	Naftacen	+10	$AgSbTe_2$	+220	Ftalocianină	
$CuFeS_2$	−290	$CuTlSe_2$	+10	Bi_2Te_3	+240	cu magneziu	+1 100
$NdTe_{1,45}$	−240	$CuFeTe_2$	+20	NiO	+240	CuO	+1 120
Bi_2Te_3	−202	$CuFeSe_2$	+20	$CuInTe_2$	+260	Cu_2O	+1 200
Bi_2Se_3	−200	FeS	+26	B_4C	+300	Ftalocianină	
						cu zinc	+1 500
						Ftalocianină	
						pură	+2 300

De o mare însemnătate este omogenitatea materialului termoelectric. Neomogenitățile pot cauza apariția în material a unor curenți termoelectrici închiși, care micșorează eficiența termoelementului.

Obținerea materialelor policristaline și studierea proprietăților lor depinde substanțial de calitățile cercetătorului. Procesul impurificării este în acest caz greu controlabil iar parametrii α, ρ, $\varkappa$, R_H măsurați nu pot fi interpretați întotdeauna univoc. Puțin și încă nesistematic este studiată influența porozității, neomogenității și anizotropiei asupra proprietăților acestor materiale. Este încă insuficient studiată și influența temperaturii asupra structurii și proprietăților materialelor termoelectrice. Variația proprietăților fizice în funcție de natura și concentrația impurităților reprezintă de asemenea un domeniu larg deschis cercetării. Am examinat mai sus că pentru un material termoelectric concentrația optimă a purtătorilor de sarcină poate să atingă și 10^{20} cm^{-3}. Aceasta înseamnă că materialele sînt puternic impu-

rificate (bogat aliate) iar impurităţile reziduale de ordinul 10^{18} cm^{-3} sau chiar mai mult, nu exercită o influenţă esenţială asupra proprietăţilor termoelectrice.

La confecţionarea termoelementelor apar încă două probleme: contactele şi protecţia faţă de mediul înconjurător (O_2, H_2O etc.). Alegerea materialului pentru contacte depinde de temperatura de lucru iar rezistivitatea contactului ohmic trebuie să fie suficient de mică astfel încît căldura Joule degajată la contact să nu depăşească 1% din căldura degajată în materialul termoelementului.

Dacă materialul termoelectric are o conductibilitate electrică $\sigma \simeq 1\,000\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, atunci rezistivitatea contactului şi a conductorilor de legătură nu trebuie să depăşească $10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$. Pentru a evita ruperea la contacte în timpul încălzirii şi răciri termoelementului, coeficientul de dilatare termică al electrozilor de contact trebuie să fie foarte apropiat de cel al materialului termoelectric.

Protecţia termoelementului faţă de oxidare la temperaturi ridicate se poate executa prin încapsulare în atmosferă de gaz inert, ceea ce însă nu permite folosirea întregii capacităţi a termoelementului. Protecţia se poate face şi prin acoperirea cu pelicule rezistente la oxidare din Al_2O_3, $MoSi_2$ ş. a.

O condiţie obligatorie a unei bune funcţionării de lungă durată a unui termoelectrogenerator este stabilitatea termică a materialului, invarianţa proprietăţilor lui termoelectrice după încălziri şi răciri repetate, precum şi la menţineri îndelungate la temperaturi ridicate.

Eforturile cercetătorilor pentru învingerea dificultăţilor teoretice şi experimentale sînt justificate de avantajele pe care le au termoelectrogeneratorii pe bază de materiale semiconductoare: construcţie simplă, durată mare de funcţionare fără întreţinere specială, gabarit redus, greutate mică, lipsa unor părţi mobile în dispozitive şi randament mare în special la temperaturi ridicate.

BIBLIOGRAFIE

1. A. F. Ioffe, (1960), *Poluprovodnikovîe termoelementî*. Izd. Akademii Nauk S.S.S.R. Moskva.
2. A F. Ioffe, L. S. Stilbans, E. K. Iordanişvili, T. S. Stavitkaia, (1956), *Termoelektriceskoe ohlajdenie*. Izd. Akademii Nauk S.S.S.R. Moskva.
3. A. S. Bernştein, (1956), *Termoelektriceskie gheneratorî*. Energoizdat, Moskva.
4. A. N. Voronin, (1957), *Poluprovodnikovîe termoelektrogheneratorî*. IPAN, Leningrad.
5. V. S. Daniel-Bek, N. S. Roghinskaia, (1961), *Termogheneratorî*. Sviazizdat, Moskva.
6. * * * (1960), *Thermoelectricity*. Ed. by P. H. Egli „J. Willey and Sons", New York.
7. * * * (1961), *Thermoelectricity*. Science and Engineering-. Ed. by R. R. Heikes and R. W. Ure, Interscience Publ. Londra.
8. * * * (1960), *Thermoelectric materials and devices*. Ed. by I. B. Cadoff and E. Miller. Reinhold Publ., New York.
9. H. J. Goldsmid, (1965), *Thermoelectric refrigeration*. Iliffe, London.
10. H. J. Goldsmid, (1960), *Applications of thermoelectricity*. Methuen. London.

11. E. A. Kolenko, (1967), *Termoelektriceskie ohlajdaiuşcie priborî.* Izd. Nauka Leningrad.
12. N. Fuschillo, (1960), Thermoelectric figure of merit. *Thermoelectric materials and devices.* Reinhold Publ., New York, p. 31.
13. F. D. Rosi, J. P. Dismukes, E. F. Hockings, (1960), Semiconductor materials for thermoelectric power generation up to 700 °C. *Electrical Engineering,* **79,** *6,* p. 450.
14. P. H. Egli, (1960), Criteria for materials development. *Thermoelectricity.* J. Wiley and Sons, New York, p. 387.
15. P. H. Klein, (1960), The properties of thermoelectric materials. In: *Thermoelectric materials and devices.* Reinhold Publ., New York, p. 62.
16. F. J. Donahoe, (1960), Theoretical bound on the figure of merit. *Electrical Engineering,* 79, *6,* p. 488.
17. P. H. Klein, (1962), Review of progress in thermoelectric energy conversion. In: *Advanced Energy Conversion,* **2,** *1,* p. 305.
18. N. Schwartz, W. Tantraporn, W. J. van der Grinten, (1963), Selection of melting points and energy gaps for optimized performance of the thermoelectric materials. *Advanced Energy Conversion,* 3, *2,* p. 419.
19. D. A. Wright, (1964), New ways in thermoelectricity. *British Journal of Applied Physics,* **15,** *3,* p. 217.
20. M. E. Talaat, (1960), Sinthesis of thermoelectric generators. *Electrical Engineering,* 79, *6,* p. 476.
21. C. Herring, (1954), Theory of thermoelectric power of semiconductors. *Physical Review,* **96,** *5,* p. 1163.
22. R. Simon, (1961), Maximum Z of thermoelectric materials. *Advanced Energy Conversion,* **1,** *1,* p. 81.
23. M. Power, R. A. Handelsmann, (1961), Generalized calculation of thermoelectric efficiency. *Advanced Energy Conversion,* **1,** *1,* p. 45.
24. F. E. Geiger, (1963), Cunningham F. G. Note on the theoretical limit of the Z. In: *Advance Energy Conversion,* 3, *2,* p. 521.
25. R. Simon, (1963), Maximum figure of merit for thermoelectric materials In: *Advanced Energy Conversion,* 3, *2,* p. 515.
26. T. M. Corry, a. o. (1960), Design of a 100-Watt thermoelectric generator. *Electrical Engineering,* 79, *6,* p. 482.
27. M. G. Ryan, N. J. Stevens, (1960), Operating properties of thermoelectric generator materials. *Electrical Engineering.* 79, *6,* p. 470.
28. F. D. Rosi, E. F. Hockings, N. E. Lindenblad, (1961), Semiconducting materials for termoelectric power generation. *R. C. A. Review,* 22, *1,* p. 82.
29. A. F. Ioffe, B. Y. Moyzes, L. S. Stilbens, (1961), Unresolved problems of thermoelectricity. In: *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics.* Czechosl. Acad. Sci., Praque, p. 619.
30. A. W. Searcy, D. J. Meschi, (1960), Chemical considerations in high temperature thermoelectric power development. In: *Thermoelectricity.* J. Wiley and Sons, New York, p. 159.
31. R. R. Heikes, (1960), Electronic properties of mixed valence semiconductors. In: *Thermoelectricity,* J. Wiley and Sons, New York, p. 92.
32. R. R. Heikes, R. C. Miller, R. W. Ure, (1961), Survey of known thermoelectric materials. In: *Thermoelectricity:* Science and Engineering, Interscience Publ. London, p. 405.
33. R. W. Ure, R. R. Heikes, (1961), Theory of thermoelectric materials. In: *Thermoelectricity:* Sciences and Engineering, Interscience Publ., London, p. 339.
34. C. Zener, (1960), The impact of thermoelectricity upon Science and technology. In: *Thermoelectricity.* J. Wiley and Sons, New York, p. 3.
35. R. P. Chasmar, R. Stratton, (1959), The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators. *Journal of Electronics and Control,* **7,** *1,* p. 52.

36. R. W. Ure, R. Bowers, R. C. Miller, (1960), Materials for thermoelectric applications. In: *Properties of elemental and compound semiconductors*, Ed. H. C. Gatos, Interscience Publ. New York, p. 245.
37. P. R. Aigrain, (1960), Design of materials for thermoelectric power production. In: *Thermoelectricity*, J. Wiley and Sons, New York, p. 180.
38. H. Guennoc, (1965), Selenium and tellurium in the thermoelectric field. In: *Recent advances in selenium physics*. Pergamon Press, Oxford, p. 135.
39. T. C. Harman, J. M. Honig, (1967), *Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications*. McGraw-Hill, New York.
40. * * * *Termoelektriceskie svoistva poluprovodnikov*. Izd. Akademii Nauk S.S.S.R., Moskva.
41. A. F. Ioffe, (1956), Termoelektriceskie gheneratorî. In: *Izvestia Akademii Nauk S.S.S.R. Seria Fiziceskaia*, **20**, *1*, p. 76.
42. L. S. Stilbans, E. K. Iordanişvili, T. S. Stavițkaia, (1956), Termoelektriceskoe ohlajdenie. In: *Isvestia Akademii Nauk S.S.S.R. Seria Fiziceskaia*, **20**, *1*, p. 81.
43. A. Aloman, (1968), Cercetări roentghenografice în sistemul Ln_2Te_3—Ln_3Te_4—Ln_2PbTe_4, *Studii și cercetări de Metalurgie*, **13**, *2*, p. 235.
44. A. Aloman, (1969), Legătura chimică în calcogenuri de lantanide. In: *Studii și Cercetări de Metalurgie*, **14**, *1*, p. 47.
45. S. V. Radzikovskaia, V. I. Marcenko, (1966), *Sulfidî redkozemelnîh metallov i aktinoidov*, Naukova Dumka, Kiev.
46. V. A. Oboloncik, G. V. Laşkarev, (1966), *Selenidî i telluridî redkozemelnîh metallov i aktinoidov*. Naukova Dumka, Kiev.

Lucrare primită la 20 martie 1969.

A IX-A SESIUNE DE COMUNICĂRI ȘTINȚIFICE A INSTITUTULUI DE CERCETĂRI METALURGICE DIN BUCUREȘTI

În zilele de 16—18 ianuarie 1969 a avut loc la București a IX-a Sesiune de Comunicări a Institutului de cercetări metalurgice — ICEM —, a cărei tematică a fost axată pe problemele reducerii consumurilor specifice, ale intensificării proceselor tehnologice, introducerii de noi procese mai eficiente, obținerii și asimilării unor produse de calitate superioară.

Au fost prezentate 107 comunicări în cadrul a șase secții și anume: fonte și turnătorie, oțeluri și termotehnică metalurgică, deformări plastice și tratamente termice, utilizarea oțelurilor și coroziune, materiale refractare — cocs și semicocs, aliaje neferoase și metalurgia pulberilor. Din numărul comunicărilor menționat, 59 au aparținut cercetătorilor din ICEM, 19 au fost prezentate de oameni de știință și specialiști din străinătate, iar celelalte comunicări au fost susținute de specialiști din cadrul institutelor de învățământ superior, din alte institute de cercetări și proiectări, precum și din diferite uzine.

În ședința plenară de deschidere a sesiunii, I. Tripșa, St. Olteanu și I. Barbu au prezentat comunicarea *Douăzeci și cinci de secole de metalurgie românească,* în cadrul căreia s-au expus date și considerații deosebit de interesante care atestă dezvoltarea metalurgiei și mai ales a siderurgiei începînd cu mai bine de 2 500 de ani în urmă pe teritoriul R. S. România.

În cadrul Secției fonte și turnătorie, o parte din comunicări au fost consacrate unor probleme ale preparării, reducerii și controlului minereurilor și combustibililor utilizați la producerea fontei de primă fuziune. Celelalte comunicări s-au referit la diferite aspecte ale obținerii, modificării și proprietăților fontei de turnătorie, precum și la unele probleme conexe.

În cadrul comunicării *Procedeul ICEM de proreducere a minereurilor de fier în cuptor vertical cu gaz metan convertit,* I. Tripșa și Ov. Hătărăscu au descris instalația experimentală construită la ICEM, cu capacitatea de 2 t burete de fier/zi, rezultatele obținute la ea și ale experiențelor de utilizare a acestui material.

A. Masleanka și Ana Gruscinska (Institutul de siderurgie din Gliwice, R. P. Polonă), au expus rezultatele cercetărilor privind încălzirea suplimentară, cu un arzător fără flacără, a stratului superior de aglomerat, cu

o metodă foarte eficientă de creşterea a rezistenţei acestuia, la fabricarea aglomeratelor cu bazicitate ridicată, la aglomerarea amestecurilor cu permeabilitate mare şi în cazul măcinării insuficiente a componenţilor amestecurilor.

I. F. Elliott (Institutul de tehnologie din Cambridge — Massachusetts — SUA) şi E. Engh (Universitatea tehnică din Trondheim — Norvegia), în comunicarea *Profilurile temperaturii datorate combustiei cu schimb de căldură între un curent de gaz şi un strat de particule solide,* au făcut o analiză teoretică în condiţii ideale a influenţei unor variabile chimice şi fizice asupra temperaturii în stratul de particule solide traversat de un curent de gaze, analiză cu implicaţii practice pentru procesele de sinterizare.

În problemele combustibililor, comunicarea colectivului condus de C. Avram şi D. Ionescu, *Cercetări privind utilizarea unor combustibili de înlocuire a cocsului mărunt la aglomerare,* a conţinut o prezentare a rezultatelor obţinute la instalaţia pilot de aglomerare din ICEM privind comportarea cocsului de fluidizare şi a altor combustibili ca înlocuitori ai cocsului mărunt clasic, iar comunicarea prezentată de C. Avram, G. Atanasiu şi colectivul (cu titlul *Perspective de reducere a consumului de cocs la turnare prin utilizarea gazului metan preîncălzit*) s-a referit la posibilităţile realizării unor economii de cocs la furnale prin utilizarea gazului metan preîncălzit, la rezultatele unor lucrări în fază de laboraotr şi pilot în această direcţie şi la perspectivele tehnice ale aplicării industriale a acestui procedeu.

Comunicarea *Un nou instrument cu fluorescenţă de raze X pentru analiza rapidă a zgurelor, aglomeratelor, minereurilor şi altor produse siderurgice,* expusă de F. Creton (Laboratoarele de cercetări aplicate din Lausanne, Elveţia), a avut ca obiect prezentarea unui cuantimetru cu fluorescenţă de raze X, capabil de a doza simultan pînă la 23 elemente într-un timp egal, în majoritatea cazurilor, de un minut.

K. Löhberg (Institutul de cercetări ale metalelor, Universitatea Tehnică din Charlottenburg, Berlinul de Vest), a prezentat comunicarea *Oxidarea topiturilor din fontă,* în cadrul căreia s-au expus rezultatele parţiale ale cercetărilor privind variaţia vitezei de absorbţie a oxigenului în fonta lichidă, la temperaturi între 1 250 şi 1 550 °C.

Dintre comunicările consacrate îmbunătăţirii calităţii cilindrilor de laminor, s-a remarcat lucrarea *Cercetări cu privire la îmbunătăţirea calităţii cilindrilor de laminor,* prezentată de L. Sofroni, C. Cosneanu, F. Crişan şi V. Petrescu. Autorii au stabilit corelaţii între viteza de răcire, structura primară, rezistenţa la oboseală termică şi la uzură a fontelor albe şi pestriţe pentru cilindrii de laminor de profile şi tablă.

Rezultatele cercetărilor privind efectul injectării prin absorbţie a silicocalciului în timpul turnării cilindrilor de tablă din fontă s-au expus în cadrul comunicării susţinute de N. Langer.

În comunicarea lui C. Cosneanu, L. Sofroni, F. Schönberger ş. a., s-au expus rezultatele favorabile obţinute la fabricarea lingotierelor mari

din fontă cu grafit nodular, prin îmbunătățirea metodei de modificare cu magneziu și aplicarea recoacerii grafitizante.

Considerații asupra mecanismului proceselor de autoîntărire a amestecurilor de formare, la care se folosesc drept lianți silicatul de sodiu și cimenturile de diferite tipuri, s-au expus în cadrul comunicării *Studiul reacțiilor de autoîntărire din sistemul* $CaO—SiO_2—Al_2O_3$, prezentată de A. Szabo și E. Cohn, iar prezentarea unei teorii generale a condițiilor necesare pentru realizarea fluidificării și curgerii amestecurilor de formare a constituit obiectul unei comunicări a colectivului V. Petrescu și E. Cohn.

În comunicarea colectivului C. Cosneanu, L. Sofroni, F. Schönberger, D. Frențoi ș. a., s-au făcut recomandări privind generalizarea tehnologiei noi de fabricare a pieselor mari și mijlocii necesare industriei metalurgice și constructoare de mașini.

Alte comunicări au fost consacrate prezentării rezultatelor privind influența unor microadaosuri asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale fontelor brute și ale celor de turnătorie (I. Sporea, Al. Cornut și C. Cristuinea), un procedeu nou de introducere a materialelor pulverulente cu acțiune desulfurantă, inoculantă și modificatoare în fonte de turnătorie (F. Schönberger și C. Jurjiu), un procedeu original de obținere a fontelor feritice de înaltă rezistență cu grafit lamelar (A. Mitrofan și M. Murghescu) și a celor privind stabilirea compoziției chimice a modificatorilor complecși cu un puternic efect grafitizant și de modificare (Claudia Gheorghiu, L. Sofroni, I. Roșculeț).

Comunicările din cadrul Secției Oțeluri — termotehnică metalurgică au fost axate în special pe problemele stării lichide ale acestora (cinetica și mecanismul unor reacții, aspecte ale tehnologiei de elaborare), proprietăților fizico-mecanice ale unor oțeluri, controlului conținutului și distribuției unor elemente de aliere și incluziuni nemetalice, precum și unor aspecte ale funcționării cuptoarelor Martin.

În comunicarea prezentată de A. V. Reveachin și A. M. Samarin (U.R.S.S.), intitulată *Legătura între structura topiturilor fier — carbon și activitatea carbonului în ele,* s-a tratat problema determinării structurii soluțiilor lichide de fier — carbon, prin calcularea valorii lui Z (numărul atomilor de solvent ce revine la un loc vacant care poate fi ocupat de atomul de substanță dizolvată), cu ajutorul datelor cunoscute privind activitatea carbonului în fierul lichid, în funcție de concentrație. Rezultatele obținute permit să se presupună că natura modificării activității carbonului în topiturile fier — carbon este condiționată de modificarea structurii topiturii.

Comunicarea *Cinetica topirii metalului cu arc în vid,* expusă de V. I. Kașin și N. I. Vinogradov (U.R.S.S.), s-a referit la influența intensității curentului, presiunii remanente în zona arcului, felul curentului și a polarității sale asupra vitezei medii (de masă) de topire a oțelului carbon St. 3.

Comunicarea prezentată de J. Michalik (Institutul de Cercetări nucleare, Centrul „A. Soltana", Swierk, R. P. Polonă), intitulată *Cercetări cu izotopi radioactivi asupra comportării sulfului în cuptorul Martin încălzit cu păcură,* a constituit o expunere a rezultatelor privind stabilirea unei metode de cercetare, cu ajutorul izotopului radioactiv S^{35}, a distribuției sulfului în baia metalică din cuptoarele Martin în cursul perioadelor de topire și afinare, și a mecanismului de transfer al sulfului între baia metalică, zgură și atmosferă.

O altă comunicare intitulată *Contribuții la determinarea incluziunilor din fontă și oțel cu ajutorul izotopilor radioactivi,* susținută de Th. Dumitrescu, a prezentat metode noi pentru stabilirea naturii și cantității acestor incluziuni.

Despre influența factorilor de care depinde vaporizarea manganului în diferite condiții de lucru a comunicat L. Apa în lucrarea *Contribuții la studiul vaporizării manganului la retopirea oțelului cu arc în vid.*

M. Costescu, O. Draschan și C. Vlad au susținut comunicarea intitulată *Cercetări de asimilare a elaborării oțelurilor slab aliate cu mangan—siliciu, în convertizoare cu oxigen,* referitoare la căile tehnologice care asigură obținerea unei constanțe satisfăcătoare a compoziției chimice a oțelului elaborat în convertizorul cu suflare de oxigen, în condițiile dezvoltării și alierii în căldarea de turnare.

N. Drăgan, M. Costescu, A. Morțun și Minodora Iacob au prezentat o comunicare despre influența unor adaosuri mici de azot, vanadiu sau niobiu asupra caracteristicilor mecanice ale oțelurilor cu 0, 15 ... 0,20% C și circa 1,6% Mn, asupra susceptibilității la îmbătrînirea mecanică și asupra temperaturii de tranziție de la ruperea tenace la cea fragilă. Titlul comunicării: *Oțeluri aliate cu N, V și Nb pentru construcții metalice.*

Martha Sălcudean și O. Adler (comunicarea intitulată *Cercetări pe model rece a gazodinamicii unui cuptor Martin de 400 t*), precum și colectivul M. Negulici, O. Adler și Martha Sălcudean (comunicarea intitulată *Considerații cu privire la degajarea prafului în timpul elaborării oțelului într-un cuptor Martin de 400 t folosind oxigenul*) s-au ocupat în comunicările lor de problemele îmbunătățirii condițiilor de lucru ale cuptorului Martin la elaborarea cu insuflarea de oxigen prin lănci.

Cercetările consacrate intensificării regimurilor termice ale diverselor agregate de elaborare cu folosirea oxigenului au condus la construirea unor tipuri noi de arzătoare, a căror descriere și rezultate funcționale au fost prezentate în cadrul comunicărilor susținute de M. Ghiliceanu și P. Vezeanu (comunicarea cu titlul *Arzătoare oxicombustibil utilizate în siderurgie*) și de I. Cioacă (comunicarea *Rezultatele obținute la experimentarea unor arzătoare toroidale în fază pilot*).

O metodă spectrochimică pentru determinarea cantitativă a niobiului din oțeluri microaliate (0,02 ... 0,1% Nb) a fost prezentată de Victoria Istodor, I. Costin și S. Vîlceanu.

A. Andreescu și D. Ciovică au descris în comunicarea lor o instalație originală pentru măsurarea vîscozității zgurelor metalurgice.

Comunicarea lui O. Dobrescu a fost consacrată prezentării principiilor de proiectare, selecției soluțiilor tehnologice și comportării utilajelor oțelăriei cu convertizoare de la C. S. Galați.

Alte două comunicări au tratat unele probleme privind sistemele de control într-o oțelărie (comunicarea intitulată *Sisteme de control în oțelării*, prezentată de M. Knotek de la INORGA—CSR) și cercetările operaționale în siderurgie (comunicarea *Considerații asupra unor probleme ale cercetărilor operaționale în siderurgie*, susținută de Z. Gargulak de la INORGA—CSR).

Comunicările din Secția deformări plastice și tratamente termice au abordat probleme din domeniile teoriei deformării plastice, ale influenței deformării plastice și altor factori asupra structurii și proprietăților produselor, ale deformării plastice cu fibraj continuu, ale tratamentelor termice, decapării și ale optimizării programelor de laminare.

Comunicarea prezentată de V. I. Popescu, avînd titlul *Cercetări privind determinarea gradului real de deformare plastică la întinderea prin forjare*, a avut ca obiect demonstrarea, pe baza rezultatelor unor cercetări experimentale, a concluziei că prin modificarea condițiilor de forjare se schimbă și raportul dintre valoarea coroiajului și gradul real de deformare plastică.

O prezentare a unor criterii de modelare a fenomenelor deformării plastice și a influenței structurii asupra modelării a fost efectuată în comunicarea lui F. Lammert, intitulată *Cercetarea fenomenelor deformării plastice prin modelare*. În cadrul ei s-a propus și un nou criteriu, al vitezei de deformare.

În comunicarea lui I. Garczynski (Institutul de Siderurgie din Gliwice, R. P. Polonă), intitulată *Răcirea accelerată prin jet a benzilor laminate la cald*, s-a prezentat o instalație de răcire cu jet și posibilitatea de determinare a intensității de răcire la aceasta.

K. H. Weber (Institutul de deformare plastică al Academiei de mine din Freiberg, R. D. Germană) a prezentat în comunicarea *Proba de răsucire la cald și aprecierea comportării oțelurilor la deformarea la temperaturi înalte*, rezultatele cercetării influenței unor factori asupra plasticității la cald, precum și diagrame ale deformabilității unor oțeluri carbon și aliate.

În comunicarea *Influența razei de deformare, a direcției fibrelor și a poziției zonei centrale calitativ inferioare, față de suprafața de contact a inelelor de rulmenți*, J. Jech (Institutul de cercetări siderurgice din Praga), a demonstrat că generarea fisurilor de oboseală în oțelul de rulmenți are loc de-a lungul segregațiilor de carburi și pe rețeaua acestora, la contact cu incluziunile din oțel și cu urmele de retasuri, fiind perpendiculare pe direcția de mișcare a bilelor de rulmenți.

Alte două comunicări au avut ca obiect probleme ale deformării plastice cu fibraj continuu, una relativ la deformarea arborilor cotiți prin forjare (prezentată de A. Nanu și L. Coman) și alta privind executarea pieselor cu fibraj continuu toroidal semicircular (susținută de I. Radu).

Influența compoziției chimice și a unor factori tehnologici asupra formării feritei delta în oțelurile austenitice, a conținutului acestei faze asupra presiunilor de laminare a acestor oțeluri și a fazei delta asupra plasticității și rezistenței oțelurilor Cr—Ni, Cr—Ni—Ti, Cr—Mn—Ni—Ti și Cr—Mn, a fost expusă în cadrul comunicării *Influența conținutului de ferită delta asupra deformabilității la cald a oțelurilor austenitice,* susținută de M. Zidek (Institutul de cercetări al Combinatului siderurgic-Ostrava, RSC).

In lucrarea *Influența deformării plastice prin răsucirea la cald asupra proprietăților fizico-mecanice la cald ale oțelului aliat cu crom și nichel,* prezentată de V. I. Popescu, I. Drăgan și Gr. Gavrilescu, s-a analizat influența torsionării la diverse temperaturi și valori ale unghiului de răsucire a epruvetelor din oțel folosit frecvent la fabricarea arborilor cotiți, asupra lungimii porțiunii răsucite și a caracteristicilor de rezistență și plasticitate ale acestuia.

V. I. Popescu, St. Novac și Gr. Gavrilescu, în comunicarea intitulată *Influența formei sculelor asupra neuniformității deformației la refulare,* au demonstrat că, pentru reducerea neuniformității deformației la refulare, unul din mijloacele cele mai indicate este folosirea sculelor combinate (scule plan—convexe).

Relații noi pentru calculul carbonului echivalent, aplicabile la producția de table groase din oțel slab aliat, cu considerarea diferențierii acestor relații în raport cu caracteristica mecanică pentru a cărei determinare urmează a fi ele folosite, au fost comunicate în lucrarea intitulată *Noțiuni de carbon echivalent și unele rezultate obținute prin aplicarea ei în producția tablelor groase din oțel slab aliat sudabil,* prezentată de I. Franțiu, St. Novac, R. Fischgold, N. Laiu și M. Heck.

In comunicarea *Tratamentul termic al tablelor groase din oțeluri sudabile și cu rezistență ridicată,* A. Lederer a expus soluțiile folosite în practica tratamentului termic, precum și elementele constructive și funcționale și caracteristicile unor utilaje corespunzătoare moderne.

I. Drăgan, A. Crafti și Gr. Gavrilescu au expus comunicarea *Experimentări privind obținerea de benzi din oțel silicios pentru transformatoare,* în care s-au prezentat rezultatele experimentale ale unor variante tehnologice de obținere la scară de laborator a benzilor de oțel silicios laminat la rece, în vederea obținerii unor produse cu proprietăți electrice și magnetice superioare.

C. Rossard, A. Le Bon (IRSID—Franța) și C. Ionescu au prezentat comunicarea intitulată *Simularea tratamentelor termomecanice în domeniul austenitei stabile,* în cadrul căreia, în urma măsurătorilor efectuate pe probe cu structură martensitică formată direct din austenita deformată la temperaturi superioare punctului Ac_3, se face legătura între structura austenitică deformată și caracteristicile mecanice la temperatură ambiantă.

In comunicarea *Modificările structurale la recoacerea de scurtă și lungă durată a oțelurilor austenitice crom—nichel cu molibden,* I. Eysymontt (In-

stitutul de siderurgie din Gliwice, R. P. Polonă), a prezentat rezultatele cercetărilor privind modificările structurale în timpul recoacerilor la temperaturi de 600 ... 650 °C și influența acestora asupra caracteristicilor mecanice.

I. Drăgan (Institutul politehnic, Cluj) și N. Boer au expus comunicarea intitulată *Influența structurii asupra mărimii forței axiale la deformarea la cald prin răsucire a oțelului OLC 10,* în cadrul căreia, plecîndu-se de la ipoteza că apariția acestei forte este în strînsă legătură cu deformații inter- și intracristaline, se analizează legătura dintre mărimea ei și structura inițială a epruvetelor.

Z. Kolozsvary și colectivul a prezentat rezultatele cercetărilor efectuate pe oțeluri înalte aliate și pe oțeluri carbon sau slab aliat, tratate superficial, privind *Influența materialului și a tratamentului termic asupra uzurii camelor de comandă ale mașinilor de tricotat.*

In comunicarea *Optimizarea programelor de laminare pentru tabla groasă la C. S. Galați,* L. Ducman, A. Toia și D. Duță au prezentat un model matematic pentru calcularea dimensiunilor și a necesarului de semifabricate, cu considerarea unui consum specific care să asigure o folosire rațională a oțelului.

D. Zavodska (INORGA—Praga) a prezentat, în cadrul comunicării *Sisteme de înregistrare pentru planificarea producției la uzina NHKG,* sistemele respective de control prin calculator al sectoarelor de elaborare și laminare a oțelului.

Alte comunicări au avut ca subiect *Cercetarea statistică a parametrilor de calitate a laminatelor* (autor Gh. Varzan), prezentarea rezultatelor unor încercări de decapare a oțelurilor inoxidabile feritice (autori Celesta Giotta și O. Cuida) și cercetări asupra călibilității unor oțeluri de rulmenți (C. Ciochină, I. Ignat, I. Crudu și P. Toga).

In comunicarea lui T. Popescu, Cornelia Iliescu și F. Buzuloiu s-a prezentat un model matematic pentru rezolvarea, cu ajutorul unui calculator electronic, a problemei planificării producției profilelor fine pe liniile de laminare.

Comunicările din Secția utilizarea oțelului și coroziune au fost axate pe următoarele grupe principale de probleme: utilizarea și proprietățile fizico-mecanice ale oțelurilor, procedee și aparatură de cercetare, coroziunea și protecția anticorozivă a oțelurilor.

N. Lașcu-Simion, în cadrul comunicării *Interpretarea rezultatelor încercărilor de oboseală la temperaturi ridicate și posibilitățile de extrapolare a acestora pentru durate lungi,* a propus o metodologie de interpretare a rezultatelor acestor încercări, pe care a exemplificat-o pe baza rezultatelor unor cercetări proprii în cazul a trei oțeluri românești.

Comunicarea intitulată *Influența menținerilor de lungă durată la temperaturi subcritice și a unor elemente de aliere asupra evoluției în timp*

a structurii unor oțeluri termostabile ferito-bainitice, aparținînd colectivului B. Rotenstein, Virginia Boeru, E. Mazilu și Cristina Scorțea, a avut ca obiect prezentarea rezultatelor cercetărilor privind influența adaosurilor de vanadiu și bor asupra structurii și unor caracteristici fizico-mecanice ale oțelului crom-molibden pentru construcția de cazane, după menținere de lungă durată (pînă la 3 000 h) la temperaturi cuprinse între 425 și 585 °C.

A. Constantinescu, B. Rotenstein, Gh. Seitan ș. a. au expus rezultatele cercetărilor în fază de laborator și industriale privind influența tratamentului de îmbunătățire a oțelului carbon OL 37 asupra structurii și caracteristicilor mecanice, în cadrul comunicării intitulate *Despre posibilitățile de ameliorare a caracteristicilor mecanice ale tablelor groase din oțel carbon OL 37 prin tratament termic.*

M. Teodorescu și V. Ghica au prezentat o metodă pusă la punct la ICEM pentru înregistrarea diagramei caracteristice forță-timp, la încercarea de încovoiere prin șoc, în cadrul comunicării intitulate *Înregistrarea diagramelor forță-timp la încercările de rupere prin șoc a unor epruvete de dimensiuni mici.* În comunicare s-au făcut unele aprecieri privind mecanismul de rupere la încercările de șoc.

În comunicarea *Influența purității oțelului asupra conductibilității electrice la temperaturi joase,* D. Bojin, L. Staicu și D. Balla au prezentat rezultatele măsurătorilor respective la temperaturi de 77 și 4,2 °K pe epruvete din oțel inoxidabil Cr—Mn—Ni—N elaborat în cuptorul electric și retopit într-o instalație cu arc în vid.

A. Șerban, T. Angelescu și I. Bercovici au prezentat comunicarea *Controlul nedistructiv cu raze X al țevilor sudate elicoidal,* pe baza rezultatelor obținute la instalații industriale cu televiziune.

În comunicarea lui M. Ivan s-a prezentat schema electrică și performanțele unui *Aparat pentru măsurarea grosimii straturilor nemagnetice pe suport feromagnetic.*

K. Barton (Centrul național de cercetări pentru protecția materialelor — Praga) a expus comunicarea intitulată *O metodă pentru prevederea desfășurării în timp îndelungat a coroziunii atmosferice a oțelului,* în care, pe baza cercetărilor experimentale și a unor considerații teoretice, se descrie o metodă de calcul al gradului de coroziune în timp a oțelului. Metoda a fost verificată prin încercări de coroziune în diferite atmosfere naturale.

Comunicarea intitulată *Aspecte ale coroziunii electrochimice a oțelurilor inoxidabile feritice,* susținută de Lidia Balaban și Maria Patriciu, a avut ca obiect prezentarea unei sinteze a rezultatelor cercetărilor efectuate asupra coroziunii electro-chimice a unor oțeluri feritice cu 12 ... 30 Cr, pe baza cărora s-au stabilit domenii de utilizare a acestor tipuri de oțeluri.

Problemele rezistenței la coroziune a aliajelor de Sn—Zn, Sn—Cu și Ni—Sn depuse electrolitic, precum și a aliajului Zn—Al depus prin pulverizare, au constituit obiectul comunicărilor lui Liliana Oprean și Livia Strat. Florina Georgescu a prezentat o comunicare privind *Protecția anti-*

corosivă îndelungată a rulmenților și cuzineților cu materiale speciale pe bază de inhibitori anticorosivi.

În cadrul Secției refractare — cocs — semicocs, cîteva comunicări au fost consacrate cercetărilor unor aspecte fundamentale și unor materiale refractare obținute din materii prime indigene.

Dintre acestea s-a remarcat comunicarea intitulată *Diferențele fundamentale între lianții hidraulici de calciu, stronțiu și bariu,* prezentată de Al. Braniski. În cadrul ei se trag concluzii asupra valorificării raționale a cimenturilor silicatice și aluminoase de calciu, stronțiu și bariu, pe baza cercetării comparative multilaterale a materiilor prime utilizate.

În comunicarea *Utilizarea rațională a argilelor pirofilitice de Tg. Jiu,* N. Deică, Elena Mogoșanu, N. Ciocea și I. Dragoman au prezentat rezultatele cercetării privind caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale acestor materiale și comportarea acestora sub formă de diferite produse refractare.

N. Deică, Al. Braniski și colectivul au expus lucrarea *Contribuții la fabricarea și utilizarea cimenturilor și betoanelor refractare de calitate superioară,* în cadrul căreia s-au comunicat date asupra caracteristicilor chimice și fizico-mecanice ale acestora, precum și informații asupra comportării acestor materiale în diferite agregate.

Despre tehnologia de fabricație și comportarea unor produse refractare pentru oale de 120 t de la Combinatul siderurgic — Reșița, s-a făcut o comunicare intitulată : *Contribuții la îmbunătățirea calității cărămizilor de oală produse din materii prime inferioare,* prezentată de I. Veiser, A. Szabo, L. Petri ș. a.

Numeroase lucrări au fost comunicate pe teme cu caracter teoretic și practic tehnologic privind utilizarea materiilor prime indigene pentru obținerea cocsului brichete și a cocsului prin fluidizare.

I. Blum, I. Barbu și I. Ștefănescu, în cadrul comunicării *Criterii științifice pentru alegerea unui procedeu de fabricare a cocsului din cărbuni neaglutinați,* au trecut în revistă baza de materii prime, nivelul tehnic al industriei și al științei cărbunilor, procesele tehnologice care pot fi luate în considerare, probleme de economicitate pe plan intern și internațional.

În baza cercetării rezultatelor comportării la degazare, a proprietăților plastice, a modificării structurii pe măsura carbonizării controlate roentgenografic, I. Ștefănescu, I. Barbu și E. Falk au prezentat comunicarea *Considerații privind aglutinarea șarjelor de cocs de petrol-cărbune și smoală.*

I. Barbu, E. Falk și S. Gutman au comentat datele din literatură privind cerințele impuse cocsurilor folosite la furnale, turnătorii, în metalurgia neferoasă, la cuptoare electrice de carbid și feroaliaje, în industria produselor cărbunoase, prezentînd în paralel, în cadrul comunicării *Studii comparative privind calitatea cocsului brichete ICEM pentru diverse utilizări, față de caracteristicile materialelor utilizate în prezent,* caracteristicile

cocsului brichete ICEM produs, pentru aceleași utilizări, prin procedeul ICEM.

Comunicarea *Studiul proceselor de activare pirogenetică a unor cărbuni românești cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu*, prezentate de I. Blum și V. Popescu, a fost consacrată descrireii modificărilor structurii chimice în procesele de activare pirogenetică.

I. Turbuțiu, Gabriela Reinhorn și Emilia Corciovei au prezentat comunicarea *Influența unor parametri tehnologici asupra calității electrozilor siderurgici*, în cadrul căreia s-au discutat rezultatele cercetărilor privind influența vitezei și alurei de creștere a temperaturilor în fazele de coacere și grafitare asupra calității produsului și influența reciprocă a acestor regimuri termice.

În comunicarea *Cuptorul rotativ ca agregat de calcinare pentru cărbuni și alte materii prime combustibile*, I. Barbu, C. Novac, E. Falk și P. Dascălu au expus rezultatele obținute în fază pilot la folosirea cuptorului rotativ ca agregat de calcinare pentru cărbuni, brichete și alte materii prime combustibile.

Date obținute la folosirea ca bază de materie primă pentru industria produselor cărbunoase a cocsului brichete ICEM, comparativ cu rezultatele obținute la folosirea unor materii prime clasice, au fost comunicate de I. Barbu, I. Ștefănescu și colectivul în cadrul lucrării *Cercetări comparative privind baza de materii prime pentru industria produselor cărbunoase.*

D. Ionescu și colectivul au prezentat caracteristicile constructive și funcționale ale unei baterii de carbofluid, în cadrul comunicării *Considerații asupra indicilor de fabricare a cocsului prin fluidizare.*

În lucrarea *Cercetări privind procesul de carbonizare prin fluidizare pe grătar*, aparținînd colectivului A. Păun, D. Ionescu, P. Albăstroiu și Gh. Budacă, s-a analizat procesul de carbonizare în strat fluidizat, cu distribuția gazelor pe profil conic și prin grătare, la un cuptor industrial.

Comunicarea intitulată *Smoală granulată cu conținut scăzut de umiditate, utilizată ca liant la fabricarea electrozilor*, prezentată de D. Ionescu, N. Vlasie și H. Morariu, a conținut date asupra caracteristicilor smoalei granulate sub formă de microsfere și asupra posibilităților de transport și depozitare legate de utilizarea smoalei granulate la o fabrică de electrozi.

Comunicările din domeniul metalurgiei pulberilor s-au referit la diferite probleme ale obținerii și prelucrării carburilor de wolfram și a unor aliaje neferoase.

P. Herșcovici, R. I. Simion și colectivul au prezentat comunicarea *Contribuții la îmbunătățirea fabricației filierelor din carburi de wolfram*, în cadrul căreia au fost comentate datele obținute prin cercetări de laborator privind influența adaosurilor de TiC și TaC în compoziția CW+Co și s-a descris o metodă adecvată de determinare a uzurii filierelor prin măsurători radiometrice.

Aurelia Protopopescu a prezentat comunicarea intitulată *Noi materiale sinterizate de tip Cu—Al*, în care a descris modificările structurale care au

loc la sinterizarea acestor materiale și interdependența dintre structura și proprietățile fizico-mecanice.

Comunicările din domeniul metalurgiei aliajelor neferoase s-au referit la problemele proprietăților de transport ale unor aliaje topite, proprietățile unor aliaje în stare solidă în funcție de compoziția chimică și condițiile tehnologice de obținere a acestora.

În comunicarea intitulată *Proprietăți de transport la aliaje metalice cu interval de imiscibilitate*, prezentată de St. Zămîrcă, I. Ganovici și Lucia Ganovici, s-au expus date experimentale ale măsurătorilor de vîscozitate și difuzibilitate obținute pe aliaje topite din sistemele Al—In și Al—In—Ag și s-a discutat importanța acestor date pentru procesul de demixtiune și cristalizare.

N. Petrescu a susținut lucrarea *Proprietăți de transport la aliaje topite în domeniul de presolidificare*, în care s-au comunicat rezultatele măsurătorilor coeficienților de autodifuzie și vîscozitate în sistemul de aliaje In—Bi, datele respective fiind interpretate în legătură cu structurile aliajelor în stare solidă.

În comunicarea prezentată de P. Marcu, I. Bock și Br. Herman, intitulată *Aliaje din sistemul Cu—Ni—Mn cu înalte caracteristici mecanice*, s-au comentat studiile efectuate asupra unor aliaje pe bază de cupru din sistemul Cu—Ni—Mn, la care s-a urmărit efectul alierii cu mangan și nichel în limitele de 10...30%, în vederea stabilirii compoziției chimice optime din punctul de vedere al caracteristicilor mecanice și al eficienței economice.

Comunicarea *Contribuții la studiul aliajelor din sistemul Zn—Al—Cu pentru piese de antifricțiune*, prezentată de I. Stănescu și P. Marcu, a avut ca obiect expunerea lucrărilor efectuate pentru punerea la punct a tehnologiilor de elaborare și turnare a aliajelor Zn—$Al_{10}Cu_3$ și Zn—$Al_{25}Cu_3$. S-au prezentat și rezultatele încercărilor în exploatare a diverselor repere de antifricțiune confecționate în paralel din aliaj pe bază de zinc și din bronzuri cu staniu.

Lidia Drăgan și W. Neuman au prezentat lucrarea *Influența unor elemente de aliere asupra proprietăților BzZnT*, în cadrul căreia s-au comunicat rezultatele cercetărilor privind compoziția chimică, structura și caracteristicile fizico-mecanice ale aliajului BzZnT cu adaosul de Ni, Zr, Ti, Ti + Ni și Ti + Zr.

În comunicarea *Aliaje de aluminiu laminabile cu bună sudabilitate și înaltă rezistență de tipul Al—Zn—Mg*, prezentată de S. Sontea, s-au expus rezultatele cercetătorilor privind influența compoziției chimice, a modului de prelucrare, a tratamentelor termice asupra proprietăților mecanice și tehnologice ale acestor aliaje.

Elena Rădulescu, P. Marcu, B. Vasilescu au prezentat comunicarea *Aspecte de cercetare și producție în fabricația aliajelor de aluminiu com-*

plexe, elaborate în cuptoare cu reverberație de mare capacitate. S-au descris cercetările efectuate pentru stabilirea tehnologiei de elaborare a aliajului complex: Al—Cu—Mg—Ni, în condițiile cuptoarelor mari (12 t) și rezultatele obținute. Aliajul realizat se folosește deja curent în industrie.

Pe marginea comunicărilor prezentate au avut loc discuții în cadrul cărora s-au expus puncte de vedere teoretice și observațiile experimentale și practice ale unui număr mare de specialiști, care au subliniat importanța corelării cît mai strînse a activității de cercetare cu cererile producției și necesitatea finalizării și valorificării superioare a rezultatelor cercetării.

B. Rotenstein

METALLKUNDE

E. HORNBOGEN, H. WARLIMONT, TH. RICKER,

(Studiul metalelor) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967, 200 de pagini

Cartea *Metallkunde* (Studiul metalelor) apărută în cursul anului 1967 în editura Springer, Berlin/Heidelberg/New-York, cuprinde noțiunile principale, în lumina ultimelor cercetări științifice, legate de structura și proprietățile metalelor și aliajelor metalice. *Cartea* care este rodul conlucrării unor oameni de știință, colaboratori la diferite institute de cercetare, denotă o cunoaștere profundă a unui domeniu vast în continuă dezvoltare.

Materialul extras și prezentat în *carte* oferă cititorului o imagine clară atît de necesară în cazul aprofundării unor domenii specifice, cerute de locul de muncă.

Cartea are 20 de capitole cu peste 150 de figuri și numeroase tabele, totalizînd 200 de pagini. Pentru a veni în ajutorul cititorului, bibliografia citată apare la sfîrșitul fiecărui capitol, cartea încheindu-se cu un index alfabetic.

In capitolul I întitulat *Privire de ansamblu* se încearcă o definire a metalelor pe baza unor însușiri cunoscute, cum ar fi capacitatea de reflexie a luminii, conductibilitatea termică și electrică mare, capacitate de deformare plastică și în unele cazuri feromagnetismul. Deoarece unele din aceste însușiri pot apare și la materiale nemetalice, definiția nu pare satisfăcătoare. In conformitate cu autorii acestei cărți un metal este un material căruia i se poate atribui o suprafață Fermi, cu alte cuvinte electronii marginali ai atomilor metalici au în stare de legătură metalică proprietăți deosebite și anume ei se pot mișca liber între atomii unui cristal metalic.

Proprietățile metalelor în general pot fi privite din trei puncte de vedere și anume: din punct de vedere fizic, tehnic și economic. Așa de exemplu, multe metale cu proprietăți bune nu suscită interes deoarece sînt scumpe sau se găsesc în cantități insuficiente. De aceea se consideră că un metal devine practic utilizabil dacă din proprietățile sale fizice rezultă proprietăți tehnice folositoare și dacă producerea și prelucrarea sa este economică.

In capitolul 2 se tratează stările de agregare, formarea germenilor și solidificarea.

Structurile cristaline ale metalelor cu puncte, plane și direcții specifice formează materialul capitolului următor. Aici se amintește de protecția stereografică și de cea standard ca o modalitate de reprezentare a planelor și direcțiilor cristalografice.

Capitolul 4 tratează defectele rețelei cristaline (locuri vacante, deformări, defecte de poziție, limite de granule).

Noțiunile legate de deformarea elastică și plastică sînt descrise în capitolul 5.

In capitolele 6 și 7 sînt descrise constituția aliajelor și proprietățile lor.

In capitolul 8 este expusă teoria electronică a metalelor cu importanța ei practică.

In capitolele următoare (9—13), sînt tratate pe rînd problemele mai importante legate de fenomene activate termic — de transformări în stare solidă, de procedee folosite în cercetare, de solidificarea aliajelor și aliajelor turnate, de influența anumitor factori (structură, temperatură și viteză de deformare) asupra capacității de deformare tehnică.

Problema întăririi prin transformare la oțeluri și la alte metale și aliaje sînt descrise în următoarele două capitole (14—15).

Probleme legate de rezistența chimică și termică a metalelor precum și tratarea suprafețelor metalice în vederea satisfacerii unor cerințe tehnice sau estetice sînt tratate în capitolul 16. Deosebit de instructive sînt figurile în care se prezintă schematic diferitele forme de coroziune.

Din carte nu lipsesc nici noțiunile legate de metalurgia pulberilor, un domeniu relativ nou dar foarte important (capitolul 17).

In capitolul 18 sînt descrise aliajele feromagnetice cu precizarea așa-ziselor aliaje „tari" sau „moi" din punct de vedere magnetic.

Un capitol care nu putea fi omis în zilele noastre, este cel care se referă la influența radiațiilor asupra metalelor folosite în construcția aparatelor și instalațiilor nucleare.

In ultimul capitol sînt tratate materialele noi și posibilităților de prelucrare a lor.

Deși la prima vedere se pare că materialul expus se adresează mai ales cercetătorilor științifici, cadrelor didactice și specialiștilor, citirea cărții duce la constatarea plăcută că noțiunile complexe sînt redate în forma cea mai simplă posibilă, nefăcînd apel la cunoștințe deosebite din domeniul matematicii. De aceea cartea poate fi citită de un cerc larg de ingineri și chiar de cadre cu pregătire medie.

Intregul material este redat într-o formă grafică impecabilă.

DAVID POPOVICI

DIE KORROSION DER METALLE. PHYSIKALISCHCHEMISCHE PRINZIPIEN UND AKTUELLE PROBLEME

HELMUT KAESCHE

(Coroziunea metalelor. Principiile fizico-chimice și probleme actuale). 374 pag., 224 fig. Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New-York 1966

Cartea, așa cum arată și titlul, tratează despre bazele fizico-chimice ale proceselor de coroziune. Ea este binevenită, deoarece în ultimii ani, în special în acest domeniu, s-au făcut progrese deosebit de importante.

Tratarea problemelor de coroziune în lumina electrochimiei teoretice a permis într-o măsură tot mai mare, în cele mai multe domenii, trecerea de la considerații calitative la formulări cantitative exacte.

Cartea cuprinde zece capitole și o anexă. Capitolele sînt denumite: 1) Introducere; 2) Reacții și produse de coroziune; 3) Termodinamica proceselor de coroziune; 4) Mecanismul electrolitic al coroziunii; 5) Curbele de polarizare a electrozilor simpli; 4) Curbele de polarizare în cazul coroziunii omogene; 7) Pelicule protectoare, înhibitori, pasivitate; 8) Influența elementelor galvanice scurtcircuitate asupra coroziunii; 9) Coroziunea în puncte a metalelor pasive și 10) Coroziunea intercristalină și coroziunea sub tensiune.

După o scurtă introducere, în care sînt atinse cîteva probleme de definiții și de nomenclatură și în care este circumscrisă tematica cărții, în capitolele 2, 3, 4 și 5 sînt larg tratate termodinamica și cinetica proceselor de coroziune, indispensabile înțelegerii capitolelor speciale care urmează. Astfel, după o succintă prezentare a reacțiilor și a produselor de coroziune, se dau noțiuni de termodinamică chimică, se face o amplă introducere în problematica elementelor galvanice și ca o aplicație a acestora sînt prezentate diagramele de echilibru electrochimic după M. Pourbaix, cu exemplele concrete ale zincului și fierului. În continuare, sînt descrise metodele de determinare experimentală a curbelor de polarizare, sînt prezentate mecanismul descărcării catodice a hidrogenului, a reducerii catodice a oxigenului, a dizolvării anodice a metalelor, și este discutată structura dublului strat electrochimic.

Capitolul 6 tratează coroziunea omogenă, tipul de coroziune care decurge fără vre-o diferențiere spațială a zonelor anodice și catodice. Sînt prezentate atît coroziunea omogenă cu depolarizarea cu hidrogen, cît și cea cu depolarizare cu oxigen. În conformitate cu concepția modernă, coroziunea omogenă este prezentată ca și mecanismul de bază al coroziunii. Coroziunea eterogenă, deosebit de frecventă și importantă în practică, nu reprezintă decît un caz particular, o complicație a coroziunii omogene. Acest mod de prezentare permite o tratare unitară și mult mai riguroasă a problemelor de coroziune.

În capitol mai sînt prezentați diferiții factori care influențează coroziunea omogenă, ca de exemplu pH-ul soluției de electrolit, temperatura, concentrația oxigenului în soluție, agitarea, etc.

Capitolul 7 tratează problema peliculelor protectoare și rolul lor în procesele de coroziune.

În primul rînd se descriu inhibitorii de absorbție și se arată pe larg efectul lor de inhibare, în special în cazul coroziunii omogene cu depolarizare cu hidrogen. Apoi se discută pasivitatea anodică a fierului, nichelului, cromului și a oțelurilor inoxidabile. Paralel cu descrierea faptelor experimentale sînt prezentate și principalele teorii ale pasivității anodice. În continuare este descrisă pasivitatea chimică (spontană) a metalelor. Pe baza diagramelor de polarizare se arată principalii factori care o influențează, ca pH-ul soluției, concentrația oxidantului, viteza de agitare a soluției, conținutul de crom și conținutul de componenți catodici în oțelul inoxidabil etc.

Capitolul se încheie cu prezentarea pasivității anodice și chimice a zincului, aluminiului și titanului.

În capitolele 8, 9 și 10 sînt discutate cîteva probleme speciale de coroziune. Astfel, în capitolul 8, este arătată influența elementelor locale asupra proceselor de coroziune. În primul rînd este prezentat cazul elementelor locale formate din două metale diferite (coroziunea de contact), cu repartizarea omogenă și neomogenă a curentului și a potențialului. Funcționarea lor este ilustrată în toate cazurile prin diagrame de polarizare și se stabilesc relații cantitative. Se discută apoi amplu coroziunea prin aerația diferențială și se descrie pe larg exemplul clasic al coroziunii fierului sub o picătură de apă (electrolit).

În capitolul 9 este prezentată coroziunea prin puncte (pitting) a metalelor cu tendință spre pasivizare, exemplificată prin coroziunea fierului în mediu de acid sulfuric cu conținut de cloruri, a aluminiului în soluții alcaline și neutră de halogenuri, a oțelurilor inoxidabile cu crom și nichel în soluții acide și a fierului în soluții neutre sau alcaline aerate.

Capitolul 10 este dedicat problemei coroziunii intercristaline și a coroziunii sub tensiune. După prezentarea problemei în general sînt descrise coroziunea intercristalină a oțelurilor austenitice cu crom și nichel, coroziunea sub tensiune a oțelurilor nealiate în soluții de nitrat, precum și în soluții de hidroxid alcalin, coroziunea sub tensiune a oțelurilor austenitice cu crom și nichel în soluții de clorură de magneziu, coroziunea sub tensiune a aliajelor omogene de cupru, precum și coroziunea sub tensiune a aliajelor de aluminiu.

În anexă pot fi găsite observații valoroase cu privire la coroziunea atmosferică, la protecția anodică și catodică, la calculul curentului de difuziune, precum și la coroziunea oțelurilor nealiate în soluții de sulfuri.

Cartea domnului H. Kaesche, foarte clară și foarte plăcută de citit, se caracterizează totodată printr-un nalt nivel științific. Ampla introducere în bazele fizico-chimice ale proceselor de coroziune face cartea accesibilă nu numai specialiștilor din domeniul electrochimiei și al coroziunii, ci și unui larg cerc de cititori, de ingineri metalurgiști, fizicieni și chimiști, care doresc să se inițieze în problemele de coroziune. Dar și specialiștii vor găsi cartea deosebit de interesantă, deoarece ea cuprinde cele mai noi concepții asupra proceselor de coroziune, filtrate prin concepția personală a autorului. O literatură deosebit de bogată și adusă pînă la zi permite celor interesați să obțină informațiile necesare în problemele speciale.

Pentru o nouă ediție se poate recomanda autorului ca să extindă tematica cărții și asupra bazelor fizico-chimice ale metodelor de protecție, în sensul încercării timide din anexă, făcută asupra protecției anodice și catodice. Sînt convins că prin aceasta, dacă e posibil, valoarea cărții ar crește și mai mult.

Prof. dr. *GHEORGHE FACSKO*

PREPARAREA MINEREURILOR

I. **HUBER PANU** m. c. al Acad. R. S. România, **P. ILIE, I. POP, I. SINKÓ**

CERCETĂRI RADIOMETRICE PRIVIND ADSORBȚIA XANTAȚILOR PE SULFURI MINERALE ÎN PREZENȚA UNOR REACTIVI MODIFICATORI

Se prezintă rezultatele experimentale obținute prin metode radiometrice privind adsorbția xantatului etilic și normal butilic de potasiu pe blendă, galenă și calcopirită. Izotermele de adsorbție ale xantaților precum și curbele lor de adsorbție în condiții variabile ale mediului, permit să se tragă concluzii privitoare la capacitatea de adsorbție a xantaților pe sulfuri, la influența pH-ului asupra acestei adsorbții, precum și la influența pe care o au asupra acțiunii xantaților o serie de reactivi depresanți.

Studii și cercetări de metalurgie, nr. 2/1969

METALURGIE FIZICA

MARIA PETRESCU

STUDIU ASUPRA AUTODIFUZIEI STANIULUI ÎN ALIAJUL LICHID In + 48% Sn, LA TEMPERATURI PREMERGĂTOARE SOLIDIFICĂRII

S-a studiat autodifuzia staniului în aliajul eutectic In—Sn lichid, preparat din metale rafinate zonar, de la punctul de topire pînă la o supraîncălzire a topiturii cu 120 °C. Determinările au fost făcute prin metoda capilar-rezervor într-un aparat de difuzie cu mers continuu. Pentru calcularea coeficienților de difuzie s-a folosit o tabelare numerică pentru ecuația integrată a celei de-a doua legi a lui Fick. Din prelucrarea statistică a datelor experimentale s-a obținut următoarea dependență cu temperatura pentru coeficientul de autodifuzie al staniului: $D = 21{,}8 \cdot 10^{-5} \exp.(-2 \cdot 184/RT)$ cm²/s. Datele experimentale sînt discutate în termenii diferitelor modele teoretice pentru mecanismul difuziei în stare lichidă. Se discută implicațiile transportului difuziv în stare lichidă în procesul cristalizării eutectice.

Studii și cercetări de metalurgie, nr. 2/1969

METALURGIE PRELUCRĂTOARE

E. COHN, C. COSNEANU, L. SOFRONI, V. PETRESCU

SONSIDERAȚII PRIVIND CURGEREA AMESTECURILOR DE FORMARE FLUIDE

S-au studiat curbele de curgere și vîscozitate ale principalelor tipuri de amestecuri de formare fluide, constatîndu-se că acestea sînt fluide cvaziplastice cu prag de tensiune de forfecare.

S-au stabilit caracteristicile de curgere ale amestecurilor de formare fluide precum și pragurile de tensiune statică și dinamică.

S-a demonstrat că la depășirea pragurilor de tensiune de forfecare statică amestecurile devin fluide iar la depășirea pragurilor de tensiune dinamice curgerea devine posibilă.

Studii și cercetări de metalurgie, nr. 2/1969

METALURGIE PRELUCRĂTOARE

A. SZABO, E. COHN, C. COSNEANU, L. SOFRONI

CONSIDERAȚII ASUPRA MECANISMULUI DE AUTOÎNTĂRIRE AL AMESTECURILOR DE FORMARE BAZATE PE SILICAT DE SODIU-CIMENT (ZGURĂ)

În lucrare se prezintă reacțiile fizico-chimice și procesele care decurg în amestecurile de formare preparate pe bază de silicat de sodiu și zgura sau cimenturi de diferite tipuri.

Utilizîndu-se metodele de cercetare spectrografice termodiferențiale, termogravimetrice, microscopice și röntgenografice se stabilește rolul silicaților de calciu, oxidului de calciu, oxidului de magneziu și aluminaților de calciu în procesul fizico-chimic de întărire.

Pe baza rezultatelor obținute, se descrie mecanismul de autoîntărire al amestecurilor de formare studiate.

Studii și cercetări de metalurgie, nr. 2/1969.

Revista „Studii și cercetări de metalurgie" publică rezultatele originale ale cercetărilor din domeniul larg al metalurgiei, sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde și rubricile: referate, discuții, recenzii, informații și altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări științifice și tehnice.

RCOMANDĂRI PENTRU AUTORI

1. Structura lucrării:

a) *Introducerea* va situa lucrarea pe fondul cunoștințelor actual, va desemna obiectivele și indica metodele utilizate;

b) *Tratarea* (despărțită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală), va preciza premizele, ipotezele, simplificările adoptate și va discuta rezultatele, erorile, posibilitățile și comoditatea aplicării deducerilor matematice;

c) *Concluziile* vor sintetiza rezultatele obținute, limita lor de valabilitate și aplicațiile posibile;

d) *Bibliografia* după standardele în vigoare;

2) Forma lucrării:

a) Lucrările se predau în 2 exemplare dactilografiate la 2 rînduri (2 000 semne pe pagină), inclusiv exemplarul original fără corecturi, intervenții, pe hîrtie velină;

b) Figurile pe calc, un exemplar;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internațională;

d) Volumul lucrării circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacție. Timișoara, B-dul Mihai Viteazul 24.

1970 MAJ 28

ST. CERC. METALURG. TOM. 14, Nr. 2, 1969.

I.P.B.T. — 1524/1969 43 834 Lei 35